

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业VOCs排放特征及管控对策

孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金

VOCs



制药



喷涂



橡胶

京津冀 •

• 长三角

珠三角 •

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年3月

第42卷 第3期
Vol.42 No.3

目次

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业 VOCs 排放特征及管控对策	孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金 (1023)
长江经济带湖北省人为源 VOCs 排放清单及变化特征	代伶文, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 黄利宏 (1039)
经济快速发展区六氯丁二烯的来源与分布特征	陶誉铭, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 郭立新 (1053)
近 20 年中国表层土壤中多环芳烃时空分布特征及源解析	马妍, 程芦, 阮子渊, 史鹏飞, 路超君, 运晓彤, 李璐嫣, 徐雁秋, 史怡 (1065)
电子废物拆解区微塑料与周围土壤环境之间的关系	柴炳文, 尹华, 魏强, 卢桂宁, 党志 (1073)
焦化场地内外土壤重金属空间分布及驱动因子差异分析	顾高铨, 万小铭, 曾伟斌, 雷梅 (1081)
典型石化工业城市土壤重金属源解析及空间分布模拟	孙雪菲, 张丽霞, 董玉龙, 朱林宇, 王政, 吕建树 (1093)
多功能区工业园土壤和地表灰尘重金属污染及生态风险差异分析	曾伟斌, 顾高铨, 万小铭, 雷梅 (1105)
龙岩市某铁锰矿区土壤重金属地球化学空间分布特征与来源分析	王蕊, 陈楠, 张二喜, 李小赛 (1114)
基于全周期场地概念模型的场地环境精准调查应用案例	李培中, 吴乃瑾, 王海见, 张骥, 荣立明, 李翔, 魏文侠, 宋云 (1123)
造纸厂土壤中短链和中链氯化石蜡的污染特征和风险评估	张佩萱, 高丽荣, 宋世杰, 乔林, 徐驰, 黄帝, 王爽, 蒋思静, 郝明辉 (1131)
典型再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的污染特征及健康风险评估	胡吉成, 郭静, 许晨阳, 金军 (1141)
柠檬酸与磷共存对土壤吸附铅的影响	宋子腾, 左继超, 胡红青 (1152)
两种能源草田间条件下对镉和锌的吸收累积	郑瑞伦, 石东, 刘文菊, 孙国新, 侯新村, 胡艳霞, 朱毅, 武菊英 (1158)
钒钛磁铁矿尾矿库复垦土地及周边土壤-玉米重金属迁移富集特征	孙厚云, 卫晓峰, 孙晓明, 贾凤超, 李多杰, 李健 (1166)
盐胁迫下八宝景天不同生态型对土壤中 Cd 积累特征	郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 万小铭, 孟晓飞, 陈同斌, 何孟轲, 周小勇, 徐铁兵 (1177)
水分条件对生物炭钝化水稻土铅镉复合污染的影响	汤家庆, 张绪, 黄国勇, 胡红青 (1185)
壳聚糖改性生物炭对水稻土甲基汞生成及其稻米积累的影响	杨雪玲, 王明星, 徐国敏, 王定勇 (1191)
铬污染对土壤细菌群落结构及其构建机制的影响	于皓, 安益君, 金德才, 靳拓, 王兴润 (1197)
研究报告	
COVID-19 疫情期间京津冀大气污染物变化及影响因素分析	赵雪, 沈楠驰, 李令军, 武高峰, 陶静, 赵文吉 (1205)
2020 年初疫情管控对山东省空气质量影响的模拟	刘厚凤, 徐薇, 魏敏, 隋潇, 许鹏举, 李明燕, 张美根 (1215)
南京北郊 PM _{2.5} 中有机组分的吸光性质及来源	尚玥, 余欢, 茅宇豪, 王成, 谢鸣捷 (1228)
西安市大气棕碳污染特性及发色团种类	陈前, 陈庆彩 (1236)
淄博市道路尘细粒子携带金属元素的来源与健康风险评价	郭清源, 白雯宇, 赵雪艳, 郭丽瑶, 王敬华, 耿春梅, 王晓丽, 王静, 杨文, 白志鹏 (1245)
北京市控制 PM _{2.5} 污染的健康效益评估	杜沛, 王建州 (1255)
西宁市大气污染来源和输送季节特征	刘娜, 余晔, 马学谦 (1268)
青岛近海不同污染过程下大气颗粒态氮磷浓度分布特征	袁刚, 祁建华, 丁雪 (1280)
基于走航监测的长三角工业园区周边大气挥发性有机物污染特征	王红丽, 高雅琴, 景盛翱, 楼晟荣, 胡馨遥, 安静宇, 吴宇航, 高伟, 朱亮, 黄成 (1298)
山地型城市冬季大气重污染过程特征及成因分析	刘伟诚, 牛月圆, 吴婧, 闫雨龙, 胡冬梅, 邱雄辉, 彭林 (1306)
兰-白城市群主要大气污染物网格化排放清单及来源贡献	王文鹏, 王占祥, 李继祥, 高宏, 黄韬, 毛蒲萱, 马建民 (1315)
2012~2019 年北京市储油库 VOCs 去除及排放水平变化监测分析	华岚英, 崔彤, 李金香, 邹本东, 杨妍妍, 程刚 (1328)
生活垃圾无害化处理大气污染物排放清单	马占云, 姜昱聪, 任佳雪, 张阳, 冯鹏, 高庆先, 孟丹 (1333)
长江口邻近海域表层沉积物中的细菌霍多醇及对低氧区的响应判别	尹美玲, 段丽琴, 宋金明, 张乃星 (1343)
鄱阳湖流域水体和水产品中苯酚的暴露特征及人体健康风险评估	徐倩云, 艾舜豪, 高祥云, 王晓南, 刘征涛, 赵师晴, 葛刚, 李霖 (1354)
衡水湖湿地水环境质量时空变化特征及污染源分析	刘魏魏, 郭子良, 王大安, 张曼胤, 张余广 (1361)
丹江口水库及其入库支流水体中微塑料组成与分布特征	潘雄, 林莉, 张胜, 翟文亮, 陶晶祥, 李丹文 (1372)
金盆水库暴雨径流时空演变过程及水质评价	黄诚, 黄廷林, 李扬, 李楠, 齐允之, 司凡, 华逢耀, 赵凌云 (1380)
汛期暴雨径流对饮用水水库溶解性有机质 (DOM) 光谱特征的影响	李程遥, 黄廷林, 温成成, 梁伟光, 林子深, 杨尚业, 李凯, 蔡晓春 (1391)
苏州古城区河道碳氮磷类污染物的分布特征	白冬锐, 张涛, 陈坦, 王洪涛, 金曦, 郑凯旋, 李忠磊, 杨婷, 金军 (1403)
娘子关泉群水化学特征及成因	唐春雷, 赵春红, 申豪勇, 梁永平, 王志恒 (1416)
过氧化钙重塑底泥对水中磷酸盐的吸附作用	徐楚天, 李大鹏, 王子良, 吴宇涵, 许鑫澎, 黄勇 (1424)
亚热带丘陵区绿狐尾藻人工湿地处理养猪废水氮磷去向	王丽莎, 李希, 李裕元, 张满谔, 吴金水 (1433)
紫外/亚硫酸盐高级还原工艺加速降解水中难降解含碘造影剂	刘子奇, 仇付国, 赖曼婷, 李津, 董慧岭, 强志民 (1443)
太阳能热活化过硫酸盐降解染料罗丹明 B 的效能	马萌, 许路, 金鑫, 金鹏康 (1451)
一步法 La@MgFe ₂ O ₄ 的制备及其吸附水中磷的性能	白润英, 宋博文, 张戎, 郝俊峰, 刘建明, 刘宇红 (1461)
工程规模长填龄渗滤液膜生物-纳滤组合设施各单元污染物去除效能	邵立明, 邓樱桃, 仇俊杰, 吕凡, 章骅, 何品晶 (1469)
ANAMMOX 培养物中硫酸盐型氨氧化生物转化机制	毕贞, 董石语, 黄勇 (1477)
不同季节城市污水处理厂微生物群落特性	贺赞, 李魁晓, 王佳伟, 王慰, 樊鹏超, 陈行行, 王军静 (1488)
麻黄碱在斑马鱼体内的器官特异性蓄积及毒代动力学	殷行行, 郭昌胜, 邓洋慧, 邱紫雯, 张艳, 滕彦国, 徐建 (1496)
内蒙古白云鄂博矿区土壤稀土元素污染特征及评价	王哲, 赵莹晨, 骆逸飞, 郑春丽, 卞园, 张光宇 (1503)
广西典型岩溶区农田土壤-作物系统 Cd 迁移富集影响因素	马宏宏, 彭敏, 郭飞, 刘飞, 唐世琪, 杨峰, 张富贵, 周亚龙, 杨柯, 李括, 刘秀金 (1514)
超顺磁性纳米材料对镉污染稻田土壤微生物和酶的影响	方丹丹, 张立志, 王强 (1523)
水分管理与施硅对水稻根表铁膜及砷镉吸收的影响	陈佳, 赵秀兰 (1535)
四环素类抗生素对土壤-生菜系统的生物效应及其迁移降解特性	王卫中, 迟苏琳, 徐卫红 (1545)
地膜覆盖对菜地垄沟 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	熊维霞, 江长胜, 赵仲婧, 曾唯, 胡曼利, 涂婷婷, 陈俊江, 郝庆菊 (1559)
对比研究生物炭和秸秆对麦玉米轮作系统 N ₂ O 排放的影响	唐占明, 刘杏认, 张晴雯, 李贵春 (1569)
流域生态空间管控下生境监测方法概述	阴琨, 刘海江, 王光, 金小伟 (1581)
《环境科学》征订启事 (1151) 《环境科学》征稿简则 (1342) 信息 (1402, 1415, 1580)	

青岛近海不同污染过程下大气颗粒态氮磷浓度分布特征

袁刚^{1,2}, 祁建华^{1,2*}, 丁雪¹

(1. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100; 2. 青岛海洋科学与技术国家实验室海洋生态与环境科学功能实验室, 青岛 266237)

摘要: 2018年3月~2019年10月在青岛近海连续采集了大气气溶胶样品, 测定出样品中溶解无机氮(DIN)、溶解无机磷(DIP)、溶解态总氮(DTN)、溶解态总磷(DTP)、总氮(TN)和总磷(TP)的浓度分别为 $(7.13 \pm 6.59) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $(17.42 \pm 9.88) \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $(8.34 \pm 7.03) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $(25.59 \pm 13.67) \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $(10.68 \pm 10.59) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(76.34 \pm 51.79) \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。结果表明, 受排放源强度、气团来源和气象条件等因素影响, 采样期间气溶胶中不同形态氮磷浓度变化范围较大, DIN、DTN和TN呈现秋季浓度最高, 春季和冬季次之, 夏季浓度最低的季节变化特征; DIP、DTP浓度与氮组分具有相似的季节变化, 表现为秋季高, 夏季低, 而TP浓度在春季最高, 夏季最低。霾天气气溶胶中不同形态氮磷浓度较晴天对照天均显著增加, DIN、DTN和TN较对照天分别提高了4.3、3.8和4.5倍, 而DIP、DTP和TP较对照天分别提高了1.9、1.9和1.2倍, 但不同时期霾天样品的氮组分浓度增长幅度相差较大, 其中采暖期与非采暖期霾天气气溶胶中DIN/DTN的值分别为 $(92.65 \pm 4.09)\%$ 和 $(80.52 \pm 8.42)\%$, 较对照天分别提高了8.87%和4.83%; 而采暖期与非采暖期霾天气气溶胶中DTN/TN值分别为 $(73.41 \pm 12.18)\%$ 和 $(80.36 \pm 4.72)\%$, 较对照天分别降低了13.35%和5.92%。霾天气气溶胶中DIP占DTP的比重较对照天仅提高了1.47%, 但变化较为复杂, 随霾天不同而有较大差异; 受气团来源、相对湿度和大气酸化过程等因素影响, 气溶胶中DTP/TP的值较对照天提高了10.58%。受沙尘事件影响的气溶胶中DIN、DTN和TN的浓度较对照天分别提高了2.5、2.6和2.6倍, DIP、DTP和TP的浓度较对照天分别提高了4.0、2.8和7.2倍。

关键词: 氮; 磷; 气溶胶; 霾; 沙尘

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)03-1280-18 DOI: 10.13227/j.hjxx.202007241

Concentrations and Patterns of Atmospheric Particulate Nitrogen and Phosphorus During Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region

YUAN Gang^{1,2}, QI Jian-hua^{1,2*}, DING Xue¹

(1. Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China)

Abstract: Total suspended particulate (TSP) samples were continuously collected in the Qingdao coastal region from March 2018 to October 2019. The concentrations of dissolved inorganic nitrogen (DIN), dissolved inorganic phosphorus (DIP), dissolved total nitrogen (DTN), dissolved total phosphorus (DTP), total nitrogen (TN), and total phosphorus (TP) in the samples were $(7.13 \pm 6.59) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $(17.42 \pm 9.88) \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, $(8.34 \pm 7.03) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $(25.59 \pm 13.67) \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, $(10.68 \pm 10.59) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, and $(76.34 \pm 51.79) \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively. The results showed that the concentrations of different nitrogen and phosphorus species in aerosols varied significantly during the sampling period due to the influence of emission intensity, air mass source, and meteorological conditions. The concentrations of DIN, DTN, and TN were the highest in autumn followed by spring, winter, and summer, showing similar seasonal variations. However, TP showed the highest concentration in spring and the lowest in summer. The concentrations of DIN, DTN, and TN on haze days were 4.3, 3.8, and 4.5 times higher than on non-haze reference days, respectively, and DIP, DTP, and TP concentrations were 1.9, 1.9, and 1.2 times higher, respectively. During the heating period, the DIN/DTN ratio on haze days was $(92.65 \pm 4.09)\%$, which was 8.87% higher than on non-haze days. During the non-heating period, the DIN/DTN ratio was $(80.52 \pm 8.42)\%$, which was 4.83% higher than the reference days. However, the average DTN/TN ratio on haze days was significantly lower than on non-haze days; the average DTN/TN ratio on haze days was $(73.41 \pm 12.18)\%$ and $(80.36 \pm 4.72)\%$ during the heating and non-heating period, respectively, and were 13.35% and 5.92% lower, respectively, on non-haze days. The proportion of DIP to DTP on hazy days increased by only 1.47% relative to non-haze days, while the DIP/DTP ratio varied between hazy days. Due to the influence air mass sources, relative humidity, and atmospheric acidification process, the DTP/TP ratio on haze days increased by 10.58% relative to non-haze days. The concentrations of DIN, DTN, and TN in aerosols affected by dust events were 2.5, 2.6, and 2.6 times higher than on non-dust days, while DIP, DTP, and TP were 4.0, 2.8, and 7.2 times higher, respectively.

Key words: nitrogen; phosphorus; aerosols; haze; dust

收稿日期: 2020-07-26; 修订日期: 2020-08-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1906215, 41775148)

作者简介: 袁刚(1995~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气气溶胶, E-mail: 14768411137@163.com

* 通信作者, E-mail: qjianhua@ouc.edu.cn

氮和磷是生物生长的重要元素,也是控制生态系统结构和功能的关键元素^[1]. 氮磷可通过径流输入和大气沉降进入到海洋生态系统,从而影响海洋中浮游植物的群落组成及生物多样性^[2,3]. 尽管有研究表明^[4],相比大气沉降,径流输入更加直接和集中,但大气沉降作为一种面源性的物质输入方式,具有输送时间上的持续性和面积上的广阔性等特点,已经成为氮磷等营养元素向海洋输送的重要途径^[5,6].

近年来,关于大气气溶胶中氮磷的研究取得了较大进展. 常州春季大气气溶胶中 NH_4^+ -N和 NO_3^- -N的平均浓度分别为 $(5.67 \pm 1.94) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(3.42 \pm 2.03) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, DIN(溶解无机氮)约占 DTN(溶解态总氮)的 87.11%^[7]. 日本北部沿岸地区气溶胶中 DTN 和 TN(总氮)的年平均浓度分别为 $(0.95 \pm 0.43) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(1.07 \pm 0.45) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,DTN 对 TN 贡献了 88.78%,并且氮组分浓度大致呈现冬季 > 春季 > 夏季 > 秋季的季节变化趋势^[8]. Meng 等^[9]的研究表明,青藏高原东部高山森林地区气溶胶中 TP(总磷)的年平均浓度为 $(86 \pm 27) \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$,并呈现旱季(11月~次年4月)浓度高于雨季(5~10月)的分布特征,其中旱季和雨季气溶胶中 DOP(溶解有机磷)占 DTP(溶解态总磷)的比例分别为 65% 和 53%,然而, Xing 等^[10]的研究表明,胶州湾气溶胶中 DIP(溶解无机磷)对 DTP 的贡献为 64.52%,表明无机磷是溶解态磷的主要组分. 可见,目前很多研究分析了气溶胶中氮磷浓度和组成的时空分布特征,而对于霾和沙尘等典型污染过程对气溶胶中氮磷浓度和组成特征影响的研究还相对较少.

近年来,随着城市化和工业化迅速发展,生物质燃烧、工业排放和汽车尾气等污染源排放出大量污染物,导致大气污染严重,霾天频发,这可能会对大气气溶胶中氮磷的浓度产生重要影响^[11]. 受排放源和气象条件影响,南京霾天大气气溶胶中 NH_4^+ 和 NO_3^- 的浓度分别为 $20.82 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $45.64 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,分别为洁净天的 2.5 倍和 2.6 倍^[12];北京秋季受生物质燃烧和近距离区域传输影响而引发的霾天气气溶胶中 NH_4^+ 和 NO_3^- 的浓度分别为 $11.82 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $21.17 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,较晴天分别提高了 3.3 倍和 3.8 倍^[13];新加坡森林火灾引起的霾天气气溶胶中 NH_4^+ 、 NO_3^- 以及 TP 的浓度约是非霾天的 5~6 倍^[14]. 除霾外,沙尘也是典型的大气污染事件,其对气溶胶理化性质的影响及其引起的生态效应是不可忽视的^[15]. 西安沙尘暴期间大气颗粒物中 NH_4^+ -N和 NO_3^- -N的浓度分别为 $(2.4 \pm 1.0) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(7.1 \pm$

$2.8) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,较非沙尘天分别降低了 77.14% 和 54.78%^[16],而北京春季受沙尘天气影响的气溶胶中 NH_4^+ -N和 NO_3^- -N的浓度却较非沙尘天均增长了 65% 左右^[17]. 另外,西班牙西北部沙尘气溶胶中 TP 的浓度较非沙尘天增加了约 71%^[6]; Barkley 等^[18]的研究发现受非洲北部沙尘和生物质燃烧等远距离传输的共同影响,在法国春季采集的气溶胶样品中 TP 浓度显著提高. 可见,霾和沙尘等典型大气污染过程可能会在短时间内极大地增加气溶胶中氮磷的浓度,这种特殊天气下高浓度营养物质在短时间内的输入,会导致或加剧近岸海域的富营养化,从而显著影响海洋浮游植物的生长和群落组成,甚至会引发水华^[19,20]. 因此,研究霾与沙尘等典型污染过程下大气气溶胶中氮磷浓度和组成特征,有助于了解氮磷在生物地球化学循环中的形成、转化和传输机制,明确大气氮磷输入对海洋生态系统的影响.

虽然关于气溶胶中氮磷组分时空分布的研究已经开展较多,但很多研究仅针对气溶胶中单一形态的氮磷浓度进行分析,而对于不同形态氮磷的研究相对较少,特别是霾天和沙尘天对气溶胶中不同形态氮磷浓度影响的研究还比较匮乏. 因此,本文于 2018 年 3 月~2019 年 10 月在青岛近海地区连续采集总悬浮颗粒物(TSP)样品,分析了样品中不同形态氮磷浓度及组成比例的月季分布特征,重点讨论了霾和沙尘天气对气溶胶中氮磷浓度和组成比例的影响.

1 材料与方法

1.1 样品采集与保存

2018 年 3 月~2019 年 10 月在中国海洋大学鱼山校区达尔文馆楼顶($36^{\circ}06'N$, $120^{\circ}19'E$)采集青岛近海大气气溶胶 TSP 样品,该采样点海拔约 65 m,距海岸线约 600 m,周围主要是教学区,无工业排放源. 样品使用 KC-1000 型大流量采样器(青岛崂山电子有限公司)进行采集,采样流量为 $1.05 \text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,每个样品采样时长约为 24 h,采样体积约为 1500m^3 . 采样所用滤膜为 Whatman 41# 纤维滤膜,采样结束后,将采样滤膜对折后用干净的铝箔包好,于 -20°C 下冷冻保存至分析. 采样频率为每月上、中、下旬各采集一个样品,如遇特殊天气(如霾和沙尘天等)时增加采样频率,并根据天气过程适当调整采样时长(采样时长为特殊天气发生的整个过程,最多不超过 24 h). 本研究期间共采集 61 套 TSP 样品,并根据中国气象局 MICAPS 资料将样品按照采样期间不同天气过程进行分类,其中晴天气气溶胶样品 44 套、霾天样品 16 套和沙尘天样品 1 套.

1.2 样品处理与分析

1.2.1 总态氮磷组分测定

(1) TN 测定 裁取一定面积 (2 cm^2) 的 Whatman41#样品膜置于比色管中,加入碱性过硫酸钾作氧化剂,定容后放入灭菌锅中,在 123°C 下消解 30min,将含氮化合物全部转化为 NO_3^- ,然后用紫外分光光度计(北京普析通用 T6 新世纪)测定,从而得到 TN 的浓度,该方法详细分析过程及质量控制可参考文献[21,22].

(2) TP 测定 裁取一定面积 (8 cm^2) 的 Whatman41#样品膜置于高压消解罐的聚四氟乙烯内胆中,加入 0.5 mL 49% 的 HF 和 2 mL 70% 的 HNO_3 ,然后密封消解罐,在 180°C 烘箱中消解 48 h,冷却后取出内胆置于 160°C 电加热板上加热使酸挥发至近干,然后取下内胆冷却至室温,用 Mill-Q 水对消解内胆进行多次淋洗后定容,然后采用磷钼蓝比色法^[23]测定 TP 浓度.同时,称量适量土壤标准样品 (GBW07408) 进行相同的消解过程,测得 TP 的回收率在 96%~110%,表明该方法对气溶胶中总磷消解较为完全.

1.2.2 溶解态氮磷组分测定

裁取一定面积 (24 cm^2) 的 Whatman41#样品膜,加入 15 mL 的 Mill-Q 水,冰水浴超声振荡萃取 40 min,然后用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤、定容.将萃取液分为 3 份,分别用于以下不同组分的测定:

(1) DTN 和 DTP 测定 移取一定体积的萃取液,采用碱性过硫酸钾氧化法^[22],将萃取液中的氮、磷化合物分别转化为 NO_3^- 和 PO_4^{3-} ,然后分别采用紫外分光光度法和磷钼蓝比色法测定,从而得到 DTN 和 DTP 的浓度.

(2) DIN 测定 取一定体积萃取液,使用 ICS1100 型离子色谱仪(美国 Dionex)测定气溶胶中水溶性无机离子 (NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 和 Cl^-)^[24],则溶解无机氮 $\text{DIN} = \text{NO}_2^- - \text{N} + \text{NO}_3^- - \text{N} + \text{NH}_4^+ - \text{N}$,由于所有样品中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度对 DIN 的贡献不到 1%,故在本研究中未作讨论.另外, DON 浓度为 DTN 与 DIN 的差值.

(3) DIP 测定 取一定体积萃取液,采用磷钼蓝比色法测定 PO_4^{3-} 浓度,即 DIP 的浓度,气溶胶中 DTP 与 DIP 的差值为 DOP 的浓度.

1.3 空气质量参数与气象参数来源

采样期间,详细记录山东省气象局 (<http://sd.cma.gov.cn/>) 实时发布的天气状况以及小时平均的气温、风速、风向、能见度、相对湿度和大气压等气象参数.同时,记录环境空气质量在线监测分析平台 (<https://www.aqistudy.cn/>) 发布的 AQI、 $\text{PM}_{2.5}$ 、

PM_{10} 、 SO_2 、 NO_2 、 O_3 和 CO 等空气质量参数.

1.4 HYSPLIT 后向轨迹及聚类分析与 CALIPSO 卫星资料

利用美国国家海洋和大气管理局 (NOAA) 的气团后向轨迹模型 (HYSPLIT-4) 和全球数据同化系统 (GDAS) 气象数据,对样品采集期间每 4 h 做一次后向轨迹模拟,用来分析采样期间气团的来源及输送过程.每条轨迹模拟后推时长为 72 h,研究高度为 500 m,这一高度被其它研究广泛应用^[25,26],可以综合考虑局地污染扩散和远距离传输的双重影响.为了分析气团对霾天气溶胶中氮磷浓度和组成比例影响,将霾天样品采样期间的每小时后向轨迹 (258 条) 做聚类分析,并根据每条轨迹对应的小时 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 、 NO_2 及 SO_2 质量浓度,计算每组聚类轨迹的污染物负荷水平,以便分析不同来源和传输路径的聚类气团可能会对气溶胶理化性质的影响程度.

美国 NASA 发射升空的云-大气气溶胶激光雷达红外探索卫星观测系统 (CALIPSO),提供了全球范围内气溶胶的垂直分布资料.雷达提供的退偏振比和色比等参数,可以反映气溶胶粒子的非球形程度和粒径大小状况.通过与全球范围内各种典型气溶胶粒子的退偏振比和色比等参数的合理阈值进行对应,可辨别不同类型的气溶胶.一般而言,沙尘气溶胶的退偏振比介于 0.06~0.35 之间,色比在 0.3~1.5 之间,可作为辨别沙尘气溶胶粒子存在的依据^[27].

1.5 相关分析参数计算

1.5.1 NOR 和 SOR 计算

氮氧化率 (NOR) 和硫氧化率 (SOR) 反映了大气中 NO_2 和 SO_2 二次转化的程度^[28],通常其值 > 0.1 表示有二次转化过程发生^[29],且 NOR 和 SOR 的值越大,则表明更多的 NO_2 和 SO_2 转化为二次气溶胶粒子,计算公式如下:

$$\text{NOR} = \frac{[n\text{-NO}_3^-]}{[n\text{-NO}_3^-] + [n\text{-NO}_2]}$$

$$\text{SOR} = \frac{[n\text{-SO}_4^{2-}]}{[n\text{-SO}_4^{2-}] + [n\text{-SO}_2]}$$

式中, $[n\text{-X}]$ 代表对应化学组分 X 的物质的量浓度, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

1.5.2 AE/CE 计算

通常采用离子平衡法来评价大气颗粒物的酸碱性或中和程度^[30],其中阴离子 (AE) 和阳离子 (CE) 的当量浓度计算公式如下:

$$\text{AE} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{48} + \frac{[\text{NO}_3^-]}{62} + \frac{[\text{Cl}^-]}{35.5} + \frac{[\text{F}^-]}{19}$$

$$CE = \frac{[NH_4^+]}{18} + \frac{[K^+]}{39} + \frac{[Na^+]}{23} + \frac{[Ca^{2+}]}{20} + \frac{[Mg^{2+}]}{12}$$

式中, $[X]$ 代表 X 离子的质量浓度, $\mu g \cdot m^{-3}$.

2 结果与讨论

2.1 青岛近海大气气溶胶中氮磷浓度水平及组成比例

图 1 为 2018 年 3 月~2019 年 10 月采样期间青岛近海大气气溶胶中氮磷浓度、气象参数及大气污染物浓度随时间的变化,青岛近海大气气溶胶中 TN 的质量浓度为 1.89~62.44 $\mu g \cdot m^{-3}$, 平均浓度为 $(10.68 \pm 10.59) \mu g \cdot m^{-3}$. 由于受天气过程、气象条件及来源等因素影响,气溶胶中 TN 的浓度变化范围较大. 表 1 相关性分析显示, TN 与温度、风速呈明显负相关, 与湿度呈正相关, 使得其最大值出现在湿度大、风速低的冬季严重霾污染天, 最小值出现在污染物浓度较低的夏季雨后晴朗天气. 气溶胶中 DTN 和 DIN 的平均浓度分别为 $(8.34 \pm 7.03) \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $(7.13 \pm 6.59) \mu g \cdot m^{-3}$, 这与上海地区的氮浓度水平相近, 但低于北京、西安等内陆地区, 远高于日本、新加坡等地

区(见图 2). 青岛近海大气气溶胶中 TP 的浓度为 11.45~377.80 $ng \cdot m^{-3}$, 平均值为 $(76.34 \pm 51.79) ng \cdot m^{-3}$, 其浓度变化范围也较大, 最大值出现于初冬沙尘天, 最小值出现在晴朗的夏天, 这主要与气溶胶中磷的来源有关. 有研究表明, 气溶胶中 TP 主要来源包括地面扬尘、煤燃烧和生物质燃烧等, 其中地面扬尘尤为重要^[31], 使得沙尘天气溶胶中 TP 浓度显著升高. 气溶胶中 DTP 和 DIP 的平均浓度分别为 $(25.59 \pm 13.67) ng \cdot m^{-3}$ 和 $(17.42 \pm 9.88) ng \cdot m^{-3}$, 低于太湖和胶州湾区域的研究结果, 但显著高于海上气溶胶中磷的浓度(见图 2). 氮、磷这种地区之间浓度的差异性可能主要是由于排放源强度、气象和地理条件的不同所造成的. 相关性分析表明, 气溶胶中氮磷浓度与大气中 NO_2 、 SO_2 及颗粒物存在一定正相关性(见表 1), 而有研究表明, 中国中部和东部地区受工业排放和汽车尾气等人为源影响严重, 使得大气颗粒物和 NO_x 等气态污染物的排放强度明显高于其它地区^[32,33], 而海上受人为源排放影响较小, 且大气扩散条件好, 使得陆源气溶胶中氮磷浓度明显高于海上.

表 1 采样期间气溶胶中不同形态氮磷浓度及组成比例与气象参数和大气污染物之间相关性分析¹⁾

Table 1 Pearson's correlation coefficients between concentrations and ratios of nitrogen and phosphorus species in atmospheric aerosols, meteorological parameters, and atmospheric pollutants during the sampling period

组分	<i>T</i>	RH	WS	VIS	PM _{2.5}	PM ₁₀	NO ₂	SO ₂
DIN	-0.325 *	0.216	-0.273 *	-0.629 **	0.867 **	0.875 **	0.562 **	348 **
DTN	-0.283 *	0.232	-0.265 *	-0.648 **	0.893 **	0.869 **	0.540 **	0.318 *
TN	-0.329 **	0.267 *	-0.281 *	-0.623 **	0.903 **	0.891 **	0.599 **	0.328 **
DIP	-0.267 *	0.010	-0.241	-0.328 *	0.668 **	0.741 **	0.451 **	0.221
DTP	-0.255 *	0.050	-0.178	-0.385 **	0.685 **	0.768 **	0.445 **	0.227
TP	-0.304 *	-0.370 **	0.020	-0.130	0.297 *	0.669	0.269 *	0.258 *
DIN/DTN	-0.424 **	-0.100	-0.108	-0.231	0.389 **	0.335 **	0.292 *	0.322 *
DTN/TN	0.326 *	-0.195	0.299 *	0.463 **	-0.657 **	-0.592 **	-0.497 **	-0.246
DIP/DTP	-0.073	-0.218	-0.238	0.181	0.028	0.029	0.081	0.017
DTP/TP	0.373 **	0.594 **	0.095	-0.154	0.040	-0.127	-0.251	-0.321 *

1) **表示在 0.01 水平上显著相关(双尾检验); *表示在 0.05 水平上显著相关(双尾检验); *T*、RH、WS 和 VIS 分别为温度、湿度、风速和能见度

由图 1 可见,青岛近海大气气溶胶中氮主要是溶解态氮,DTN 对 TN 的贡献为 57.29%~97.16%, 平均值为 $(83.57 \pm 8.48) \%$, 其中气溶胶中 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 占 DTN 的比例分别为 $(36.89 \pm 9.20) \%$ 和 $(45.24 \pm 10.85) \%$, 表明无机氮是溶解态氮的主要存在形式, 且无机氮中硝酸氮的贡献率明显高于铵态氮. 气溶胶中 DON 对 DTN 的贡献相对较小, DON 占 DTN 的比例为 $(17.94 \pm 11.77) \%$, 这与胶州湾及黄海地区的研究结果(约 17%)一致^[10,40], 但显著低于南海区域的研究结果(约 33%)^[40]. 与氮不同, 青岛近海大气气溶胶中 DTP 占 TP 的比例为 13.06%~

90.45%, 平均值为 $(40.03 \pm 19.07) \%$, 表明青岛大气气溶胶中磷主要为不溶态磷, 这与新加坡大气气溶胶中约 38% 的总磷是溶解态的结果一致^[37]. 气溶胶中 DIP 对 DTP 的贡献为 29.43%~90.55%, 平均占比为 $(67.76 \pm 13.02) \%$, 即无机磷是溶解态磷的主要存在形式. 张瑞峰等^[21]在青岛夏季得到气溶胶中 DIP/DTP 的值为 55.75%, 比本研究结果低约 12%, 这种差异主要是由于研究时段不同所致; 青岛夏季气团主要来源于海洋, 人为源对 DIP 的贡献降低, 且海洋源气溶胶可能会含有生物活动释放的 DOP^[31], 导致 DOP 在 DTP 中所占比例升高.

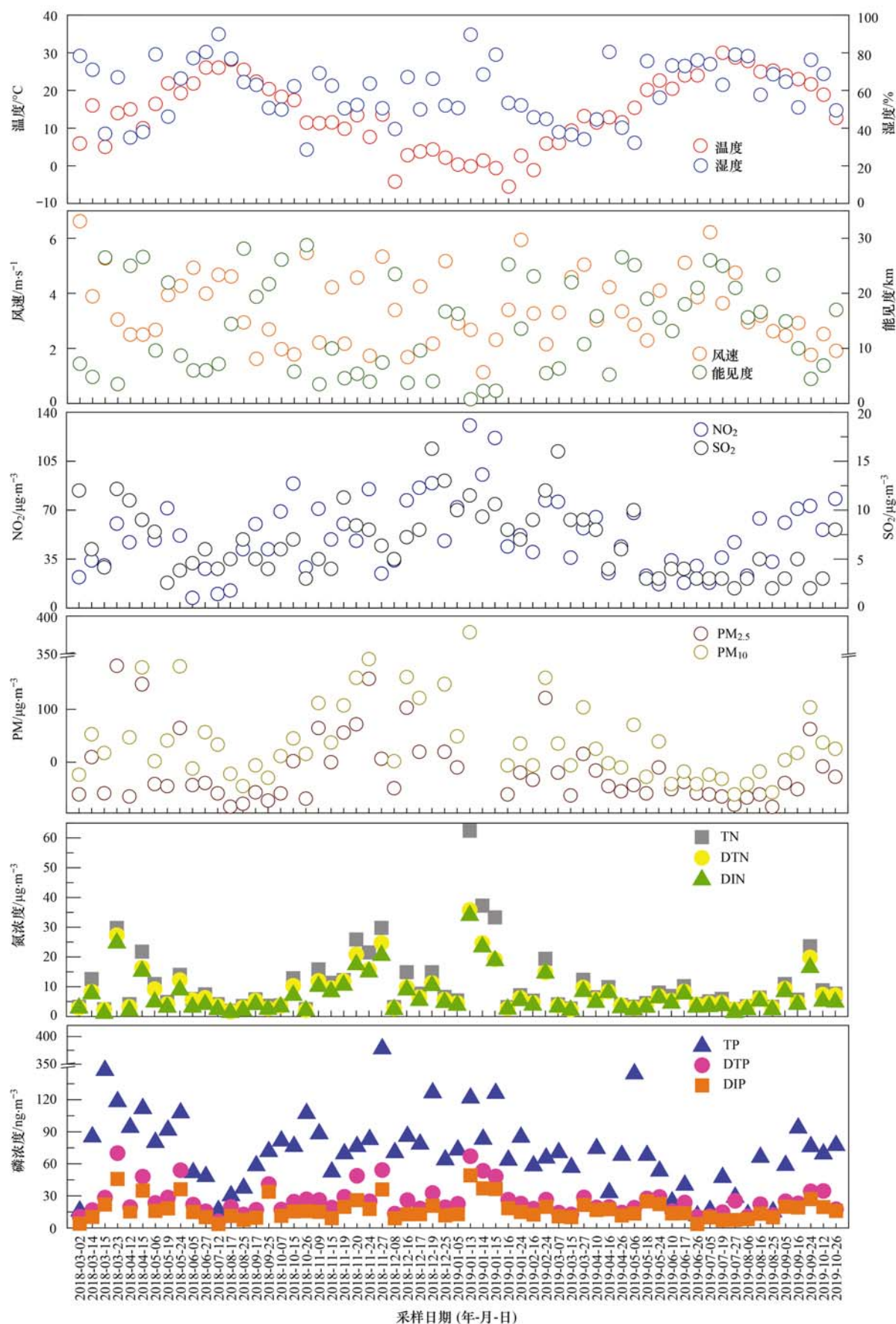


图1 2018年3月~2019年10月青岛近海大气气溶胶中不同形态氮磷浓度、气象参数及大气污染物浓度的时间分布
 Fig. 1 Time-series of concentrations of nitrogen and phosphorus species in atmospheric aerosol samples, meteorological parameters (air temperature, humidity, wind speed, and visibility) and atmospheric pollutants ($\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} , NO_2 , and SO_2) in the Qingdao coastal region from March, 2018 to October, 2019

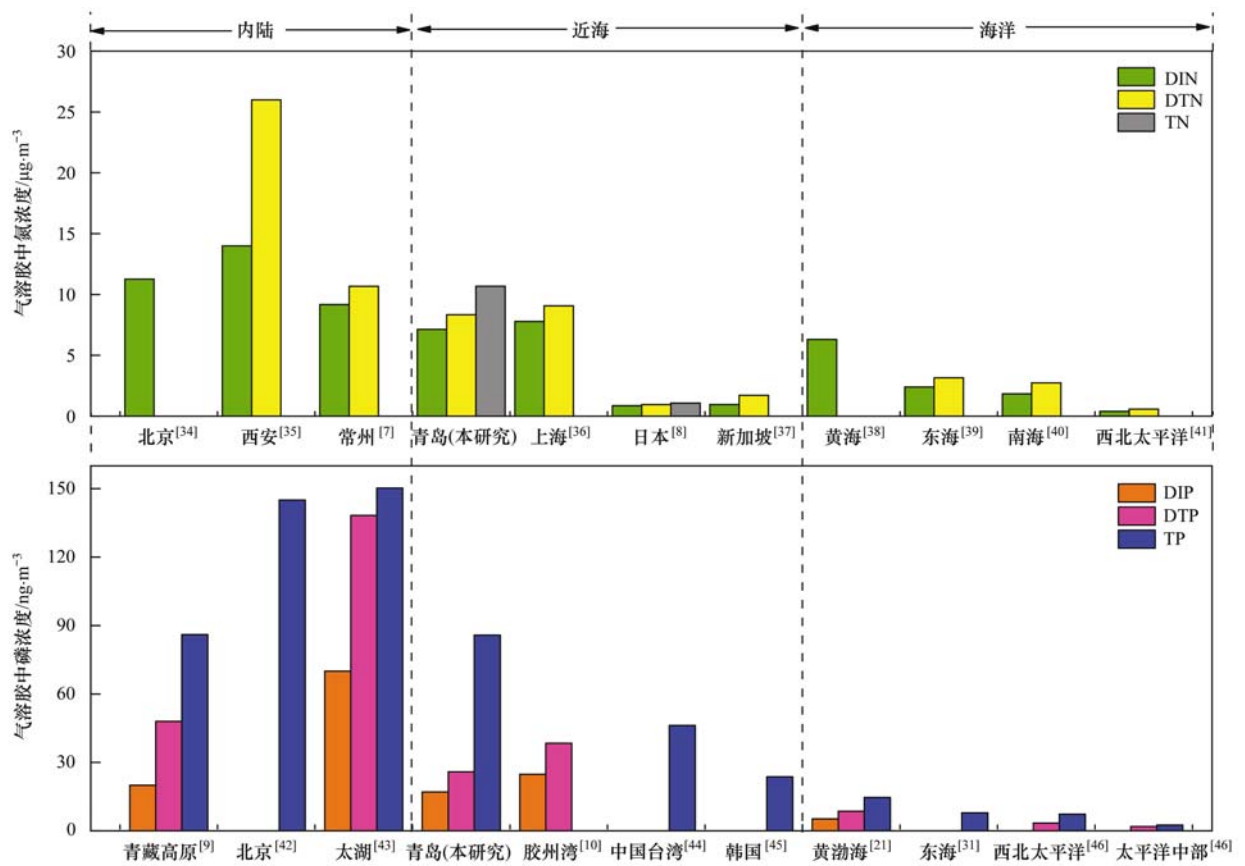


图2 不同地区大气气溶胶中不同形态氮磷组分浓度

Fig. 2 Concentrations of nitrogen and phosphorus species in atmospheric aerosols in the different study regions

2.2 大气气溶胶中不同形态氮磷浓度及组成比例的
的月季变化

2.2.1 不同形态氮浓度及组成比例的月季变化

图3 为青岛近海大气气溶胶中不同形态氮的月

均浓度分布,可见气溶胶中DIN、DTN和TN具有相同的月变化趋势,从2018年春季3月开始,气溶胶中氮浓度水平逐渐升高,而进入夏季6月后浓度逐渐降低,并在8月浓度达到最低值;9月进入秋季后

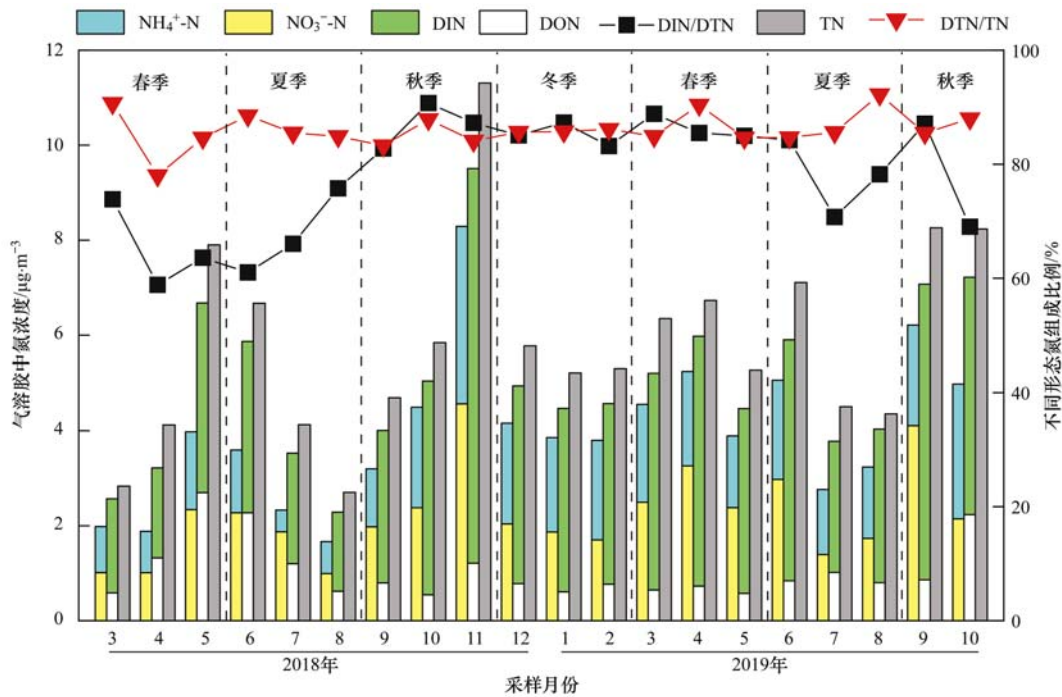


图3 采样期间青岛大气气溶胶中不同形态氮浓度及组成比例的月均变化

Fig. 3 Monthly variations of the concentrations and ratios of nitrogen species in atmospheric aerosols in Qingdao during the sampling period

氮浓度逐渐升高,并且于 11 月达到浓度最高值,其 DIN、DTN 和 TN 浓度较前一月分别提高了 84.34%、88.40% 和 93.55%; 冬季 12 月~次年 2 月期间,气溶胶中氮浓度变化相对平稳,而进入 2019 年春季后,气溶胶中氮浓度略有升高,而在夏季 7、8 月浓度显著降低且维持在一个较低浓度水平,秋季 9、10 月氮浓度明显升高. 虽然统计分析显示,不同季节之间气溶胶中氮浓度差异不存在显著性 ($P > 0.05$),但就平均浓度而言,气溶胶中氮浓度 (DIN、DTN 和 TN) 呈现秋季浓度较高,春季和冬季次之,夏季浓度最低的季节变化特征. 秋季气溶胶中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的平均浓度分别为 $(1.87 \pm 0.90) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(2.38 \pm 1.46) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,较夏季分别提高了 1.4 倍和 1.3 倍; 与无机氮不同,气溶胶中 DON 在冬季浓度最低,平均浓度仅为 $(0.70 \pm 0.31) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,而在夏季浓度最高,约为冬季浓度的 1.5 倍.

气溶胶中氮组分的月季浓度差异可能是受气象条件、排放源强度和气团来源等综合因素的影响^[15]. 一般而言,冬季处于采暖期(青岛为 11 月

16 日~次年 4 月 5 日),其化石能源消耗显著高于其他季节^[47],会使得化石燃料燃烧排放出大量的含氮污染物,从而显著地增加颗粒物中无机氮组分浓度,而本研究中冬季不同形态氮浓度并未明显高于其它季节(见表 2),由于风速与氮浓度呈负相关,这可能是由于冬季采样期间的风速较高,促进污染物的稀释和扩散所致. 图 4 为采样期间青岛不同季节气溶胶样品的气团后向轨迹分析,可见秋季气团大部分来源于西北方向,途经蒙古、内蒙古戈壁沙漠和京津冀等地区,使得气团容易受到自然沙尘和人为污染的双重因素影响,导致气溶胶中氮浓度水平较高; 春季气团虽然也起源于西北方向,但其传输高度更高、速度更快,气团受人为源影响较小,导致气溶胶中氮的浓度较秋季有所降低. 夏季气团主要来自海上,气团中污染物浓度较低^[40]; 另外,2018 年和 2019 年夏季降雨量分别占全年雨量的 51.04% 和 64.30%,使得降水冲刷作用显著,导致气溶胶中氮组分浓度有所降低.

表 2 采样期间青岛 TSP 中氮磷浓度及组成特征、气象因子和污染因子的季节变化
Table 2 Seasonal variations in the concentrations and ratios of nitrogen and phosphorus species in TSP, meteorological factors, and pollution factors in Qingdao during the sampling period

项目	组分	春季	夏季	秋季	冬季
N 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$	1.63 ± 0.68	1.38 ± 0.58	1.87 ± 0.90	2.06 ± 0.37
	$\text{NO}_3^- \text{-N}$	2.29 ± 1.55	1.91 ± 1.11	2.38 ± 1.46	1.92 ± 0.80
	DIN	3.92 ± 2.18	3.29 ± 1.61	4.25 ± 2.16	3.98 ± 1.14
	DON	0.98 ± 1.01	1.07 ± 0.54	1.03 ± 0.75	0.70 ± 0.31
	DTN	4.90 ± 2.51	4.36 ± 1.74	5.28 ± 2.58	4.69 ± 1.44
	TN	5.76 ± 3.13	5.06 ± 2.15	6.08 ± 3.02	5.47 ± 1.68
P 浓度/ $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$	DIP	15.93 ± 5.51	9.56 ± 3.42	18.03 ± 7.12	13.19 ± 2.68
	DTP	20.98 ± 6.34	15.82 ± 5.63	25.21 ± 7.96	20.08 ± 3.92
	TP	83.64 ± 42.75	31.85 ± 16.44	77.11 ± 16.74	70.33 ± 8.66
组成特征/%	DIN/DTN	79.40 ± 15.35	74.22 ± 10.22	82.83 ± 9.19	85.76 ± 3.25
	DTN/TN	86.32 ± 4.65	87.13 ± 5.73	86.62 ± 5.71	85.75 ± 1.24
	DIP/DTP	74.86 ± 12.41	62.38 ± 16.81	71.65 ± 14.32	65.90 ± 4.90
	DTP/TP	31.30 ± 16.26	57.84 ± 21.72	33.99 ± 12.29	28.94 ± 6.65
气象因子	RH/%	50.95 ± 18.31	73.68 ± 7.86	53.25 ± 11.49	49.04 ± 4.50
	$T/^\circ\text{C}$	13.35 ± 5.49	25.71 ± 2.52	18.88 ± 4.71	-0.31 ± 3.33
	$\text{WS}/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	3.84 ± 1.19	4.01 ± 1.04	2.70 ± 1.16	4.05 ± 1.04
污染因子	$\text{PM}_{2.5}/\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	28.44 ± 11.85	17.37 ± 7.77	24.63 ± 12.46	39.29 ± 14.83
	$\text{PM}_{10}/\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	60.42 ± 18.21	37.35 ± 16.05	53.88 ± 10.20	74.00 ± 29.43
	$\text{NO}_2/\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	45.03 ± 19.34	28.76 ± 15.11	58.25 ± 14.45	53.71 ± 17.25
	$\text{SO}_2/\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	7.54 ± 3.84	3.97 ± 1.40	4.63 ± 1.57	8.57 ± 2.32
	$\text{O}_3/\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	98.62 ± 40.38	82.84 ± 30.55	88.75 ± 33.45	44.43 ± 11.46
	$\text{CO}/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.64 ± 0.20	0.53 ± 0.14	0.69 ± 0.21	0.94 ± 0.28

由图 3 可知,青岛近海大气气溶胶中溶解无机氮对溶解态总氮的贡献存在一定的月季变化,其中 2018 年 4~6 月气溶胶中 DIN/DTN 的值为 58.83%~63.57%,而后随着月份的推移,DIN/DTN 的值逐渐增加,并在 10 月其贡献值达到最大(90.73%),

而后基本在 85% 上下波动; 进入 2019 年夏季 7 月后 DIN/DTN 的值显著降低,即总体上呈现夏季气溶胶中 DIN 对 DTN 的贡献最低,平均值为 $(74.22 \pm 10.22)\%$,而在冬季时 DIN/DTN 的值最高,可达 $(85.76 \pm 3.25)\%$. 冬季化石燃料燃烧产生的 SO_2

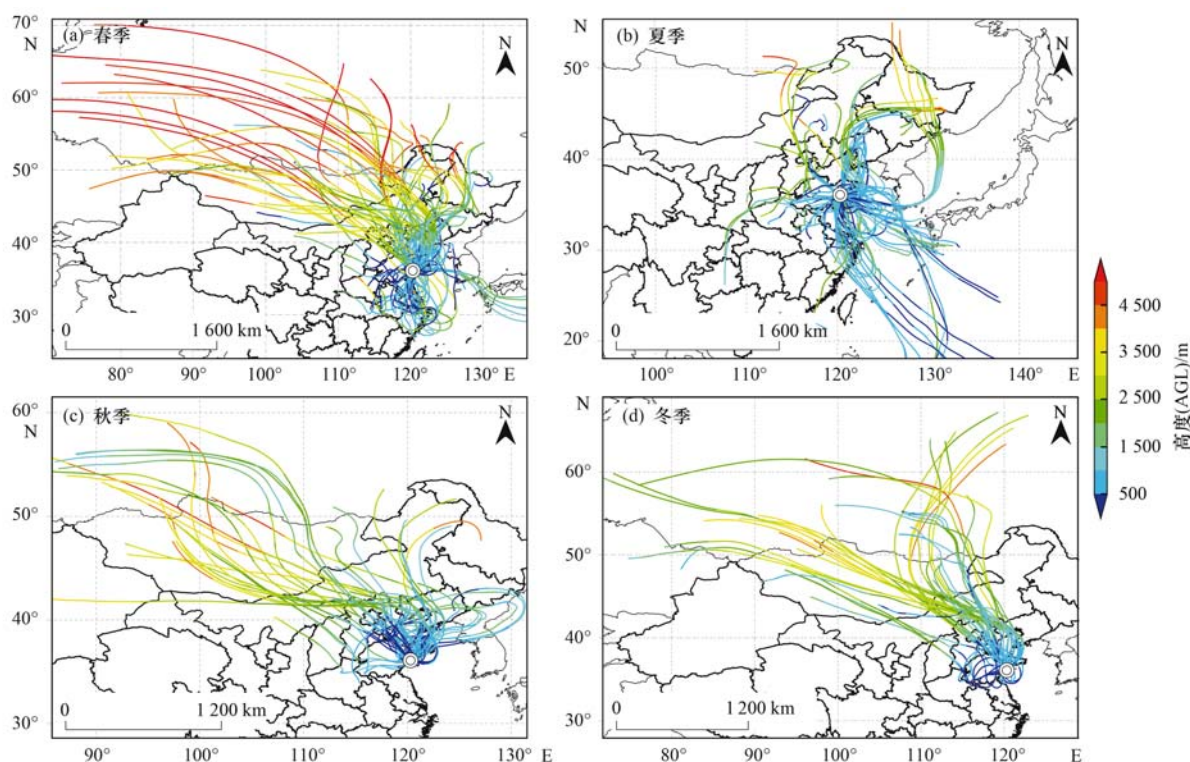


图4 采样期间青岛不同季节样品72 h气团后向轨迹

Fig. 4 The 72 h air mass back trajectories for samples from Qingdao during the sampling period across four seasons

和 NO_x 对大气污染总量的贡献较高,导致冬季气溶胶中氮组分可能主要是来源于 SO_2 和 NO_x 通过气-粒转化生成的硝酸盐和铵盐等无机氮,这使得冬季气溶胶中 DIN 在 DTN 中占比升高.春、夏季气溶胶中 DIN/DTN 的值较其它季节明显降低,表明春、夏季气溶胶中 DON 的浓度占比相对升高,这与香港及金华地区的研究结果一致^[48,49].研究期间,青岛春季气团主要来自西北方向高空传输,而夏季气团大部分来自海上,这表明春、夏季颗粒物可能主要来源于矿物粒子和海盐气溶胶等一次源,而这些颗粒物中 DON 对 DTN 的贡献较高^[50~52];另外,夏季较高的温度和相对湿度且大气辐射较强,使得 DON 的光化学生成作用较强,导致夏季气溶胶中 DON 对 DTN 的贡献最高.气溶胶中 DTN 对 TN 的贡献与 DIN/DTN 的值基本呈现相反的月变化趋势,但无明显明显的季节变化(见表2).

2.2.2 不同形态磷浓度及组成比例的月季变化

采样期间青岛近海大气气溶胶中 DIP、DTP 和 TP 的月均浓度范围分别为 3.61 ~ 21.68、6.15 ~ 28.97 和 16.37 ~ 100.34 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,月变化较大.如图5所示,气溶胶中 TP 与 DIP、DTP 的月变化趋势并不一致,TP 浓度月变化的整体趋势表现为:2018 年春季 3~5 月气溶胶中 TP 维持在较高浓度,进入 6 月后浓度显著降低,并于 7 月达到最低,而进入秋季 9、10 月后浓度大幅升高,并在 2019 年 3 月达到浓度最大

值,夏季 6~8 月浓度显著降低,而秋季浓度明显升高,即总体呈现春季浓度最高,秋季和冬季次之,夏季最低的季节变化特征.由图4(a)可知,春季由于受西北气团高空传输影响,地表干燥且风速较大,易受浮尘和扬尘天气影响,导致春季气溶胶中 TP 的浓度较高;夏季受降雨湿清除作用影响,大气颗粒物浓度较低(见表2),使得气溶胶中 TP 浓度明显低于其它季节.与 TP 不同,青岛大气气溶胶中 DIP 和 DTP 的月均浓度变化范围相对较小,其浓度最高值均出现在 2018 年 9 月,平均浓度分别为 21.68 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 28.97 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$,而最低值出现在夏季 7 月,较 9 月分别降低了 78.77% 和 83.36%,即总体呈现秋季 > 春季 > 冬季 > 夏季的季节变化特征.气溶胶中 DIP、DTP 和 TP 不同步的月季变化趋势表明不同形态磷的来源可能不同,相关性分析显示,气溶胶样品中 TP 与 nss-Ca^{2+} (非海盐钙离子)呈显著正相关($r^2 = 0.802^{**}$),表明 TP 可能主要来自地面扬尘;而 DTP 除了与 nss-Ca^{2+} 具有显著相关性($r^2 = 0.409^{**}$)外,还与指示生物质燃烧的 nss-K^+ (非海盐钾离子)具有相关性($r^2 = 0.305^*$),表明气溶胶中 DTP 可能会受到生物质燃烧等人为源的影响.已有研究表明,燃烧源是气溶胶中溶解态磷的主要来源,其中生物质燃烧可能是比矿物沙尘更重要的可溶态磷来源^[9,18].青岛春、秋季节气候干燥,容易受华北平原农业焚烧和东北地区森林火灾的影响,造成秋季和春季气溶胶中可溶态磷的含量

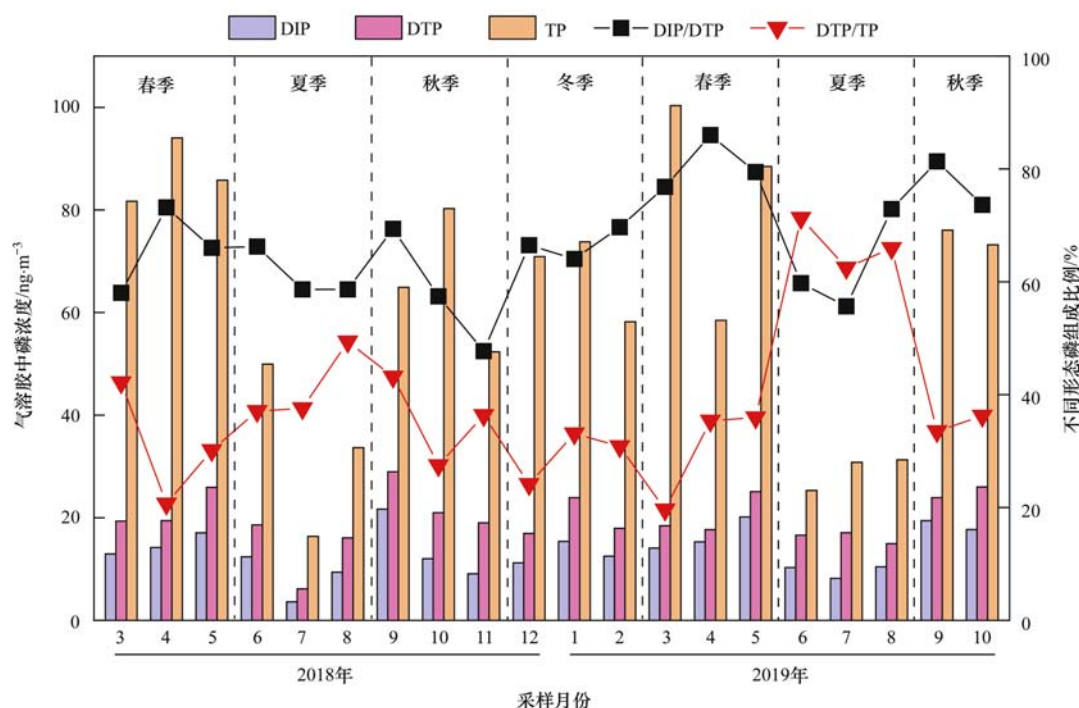


图5 采样期间青岛大气气溶胶中不同形态磷浓度及组成比例的月均变化

Fig. 5 Monthly variations in the concentrations and ratios of phosphorus species in atmospheric aerosols in Qingdao during the sampling period

明显高于其冬季和夏季。

由图5可见,青岛近海气溶胶中不同形态磷的组成比例具有明显的月变化。采样期间气溶胶中DIP对DTP贡献的月均水平范围为47.71%~85.99%,其中7月和8月气溶胶中DIP对DTP的贡献最小(58.65%),但从受采暖影响的11月开始逐渐增大,并于次年4月达到最大(85.99%),而后DIP/DTP的值逐渐降低,在夏季处于一个相对较低水平范围,而进入秋季后其值明显升高。总的来说,气溶胶中DIP/DTP的值呈现春、秋季节较高,冬季次之,夏季最低的季节变化特征。气溶胶中DTP对TP的贡献与DIP/DTP的值基本呈现相反的月季变化趋势。采样期间,气溶胶中DTP对TP贡献的月均水平范围为25.71%~49.40%,其中DTP/TP的值在2019年3月最低,6月最高,总体上表现为夏季气溶胶中DTP对TP的贡献最大,平均值达 $(57.84 \pm 21.72)\%$,而春季、秋季和冬季气溶胶中DTP/TP的值约在30%左右(见表2),表明夏季气溶胶中DTP对TP的贡献明显高于其它季节。相关性分析表明,气溶胶中DTP/TP的值与湿度呈显著正相关($r^2 = 0.594^{**}$),而夏季气团主要来自海洋,气团相对湿润,较高的湿度可能会促进不溶解态磷向溶解态磷的转化,使得其溶解态磷占比升高。

2.3 典型大气污染过程对气溶胶中氮磷浓度和组成比例的影响

为了更好地对比分析在一定时期内发生典型大

气污染过程对颗粒物中不同形态氮磷浓度和组成比例的影响,本研究将邻近特殊天样品的晴天样品作为当月对照组。通过计算霾天样品的AQI($PM_{2.5}$)值,发现其变化范围较大,表明采样期间不同霾天样品受到的霾污染强度差异较大。为进一步分析不同强度霾过程对气溶胶中氮磷浓度和组成特征的影响,依据文献[53,54],将霾天样品按照采样期间的能见度(VIS)和相对湿度(RH)进行霾等级划分,将霾天分为轻微霾天(I)、轻度霾天(II)、中度霾天(III)和重度霾天(IV)这4个等级,其中霾天与沙尘天(D)样品具体采样信息见表3。

2.3.1 霾天对气溶胶中氮磷浓度和组成比例的影响

2.3.1.1 霾天对气溶胶中氮浓度和组成比例的影响

图6为特殊天与对照天样品中不同形态氮浓度及组成特征,发现对照天气溶胶中不同形态氮浓度变化范围相对较小,且均维持在一个较低的浓度水平。对照天气溶胶中TN的浓度为 $2.44 \sim 11.31 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,而霾天气溶胶中TN的浓度显著增加至 $12.24 \sim 62.44 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,平均值为 $(23.25 \pm 12.57) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,约为对照天浓度的4.5倍。与TN一样,霾天气溶胶中 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 浓度变化范围也较大,平均浓度分别为 $(6.41 \pm 3.43) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(8.84 \pm 4.06) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,较对照天增长了3.6倍和4.9倍;而霾天气溶胶中DON的浓度为 $(1.70 \pm 1.08) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,较对照天增长了1.9倍,表明霾天气溶胶

表 3 霾天和沙尘天大气气溶胶样品采样信息¹⁾
Table 3 Sampling information of atmospheric aerosol

samples on haze and dust days					
霾等级	样品编号	气温 /℃	风速 /m·s ⁻¹	相对湿度 /%	能见度 /km
轻微霾天	180314	16.00	3.89	71.00	5.80
	180524	19.29	4.27	66.29	8.68
	181015	17.42	1.78	62.23	5.78
	181119	9.83	2.17	50.50	5.58
	181216	2.82	1.68	67.09	5.78
	181219	4.33	2.17	66.22	5.02
轻度霾天	180415	10.00	2.50	52.00	4.86
	181109	11.29	2.21	69.13	3.49
	181120	13.42	4.57	52.28	4.37
	181124	7.64	1.73	63.64	3.94
	190224	5.91	2.15	44.83	4.49
	190924	21.65	1.76	76.20	4.43
中度霾天	180323	14.00	3.05	67.00	2.50
	190114	1.38	1.13	68.50	2.25
	190115	-0.62	2.31	79.00	2.28
重度霾天	190113	-2.11	2.67	89.67	0.74
沙尘天	181127	13.57	5.33	50.57	7.43

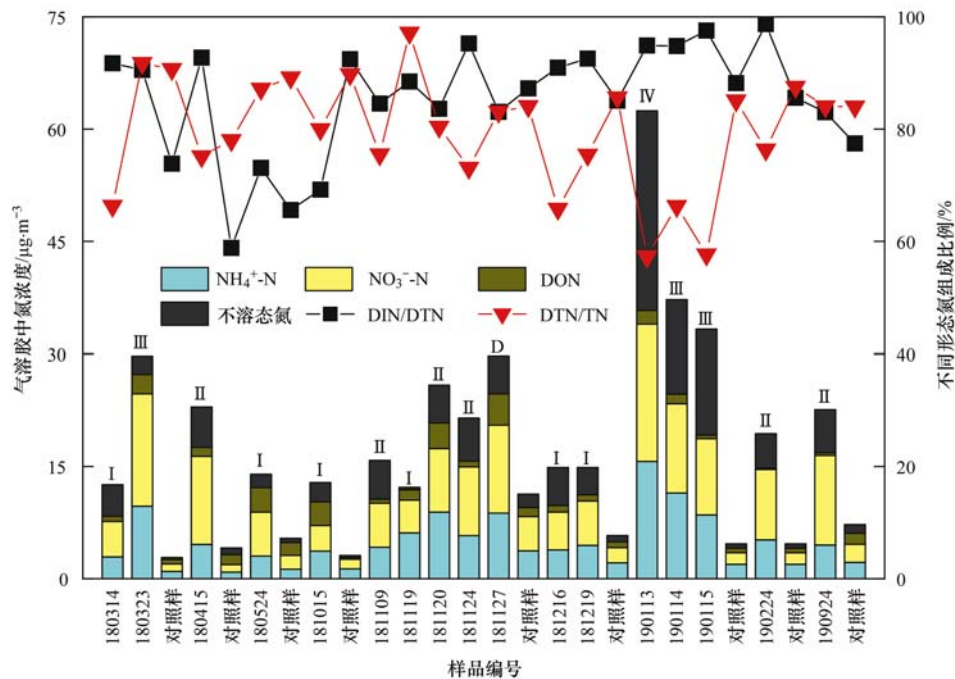
1) 当 RH < 80% 时, 轻微霾天: 5 km ≤ VIS < 10 km 持续时间不小于 3 h; 轻度霾天: 3 km ≤ VIS < 5 km 持续时间不小于 3 h; 中度霾天: 2 km ≤ VIS < 3 km 持续时间不小于 3 h; 重度霾天: VIS < 2 km 持续时间不小于 3 h; 当 RH > 80% 时, 满足 RH < 80% 时的划分标准且 PM_{2.5} 的质量浓度高于 75 μg·m⁻³

中溶解无机氮的增长幅度高于溶解有机氮。另外, 霾天气溶胶中不溶态氮的浓度较对照天增长了 8.8 倍, 即霾天气溶胶中不溶态氮浓度的增长幅度远高

于溶解态氮, 这可能与霾天气溶胶中溶解态氮和不溶态氮的形成机制有关。

通过对比霾天样品与相应对照天样品的氮浓度, 可见霾天样品中氮浓度均明显高于对照天, 且不同时期霾天样品的氮组分浓度较对照天的增长幅度相差较大。由图 6 可知, 随霾污染程度的加剧, 气溶胶中 DIN、DTN 和 TN 浓度均明显增加, 由于中度及重度霾天均发生在青岛采暖期, 这导致采暖期霾天气溶胶中氮浓度较对照天大幅提高, 特别是冬季 1 月 13 日发生的重度霾污染过程, 其采样期间 PM_{2.5} 小时浓度达 244 ~ 376 μg·m⁻³, PM_{2.5}/PM₁₀ 在 80% ~ 95% 之间, 而气溶胶中 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 较同期对照天分别提高了 758% 和 1 300%, 这与 Shao 等^[55] 在北京冬季重度霾污染天的研究结果一致。

就氮的组成特征而言, 霾天气溶胶中 DIN 占 DTN 的比例为 69.22% ~ 98.70%, 平均值为 (88.86 ± 8.08)%, 明显高于对照天 (80.44%), 表明总体上霾天气溶胶中溶解无机氮对溶解态总氮的贡献有所升高。由图 6 可知, 随霾污染等级加重, 气溶胶中 DIN 对 DTN 的贡献变化较为复杂, 但就平均值而言, 呈现随霾污染程度加剧而逐渐增加的趋势 (轻微: 84.34%; 轻度: 89.65%; 中度: 94.30%; 重度: 94.89%), 这导致不同时期霾天气溶胶中 DIN/DTN 的值存在较大差异, 其中采暖期与非采暖期霾天气溶胶中 DIN/DTN 的平均值分别为 (92.65 ± 4.09)% 和 (80.52 ± 8.42)%, 较同期对照天分别提

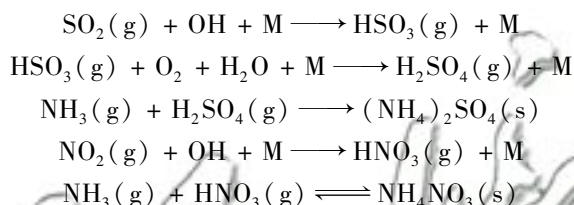


图中 I、II、III、IV 和 D 分别对应轻微、轻度、中度、重度霾天和沙尘天

图 6 不同天气过程下大气气溶胶中不同形态氮浓度及组成特征

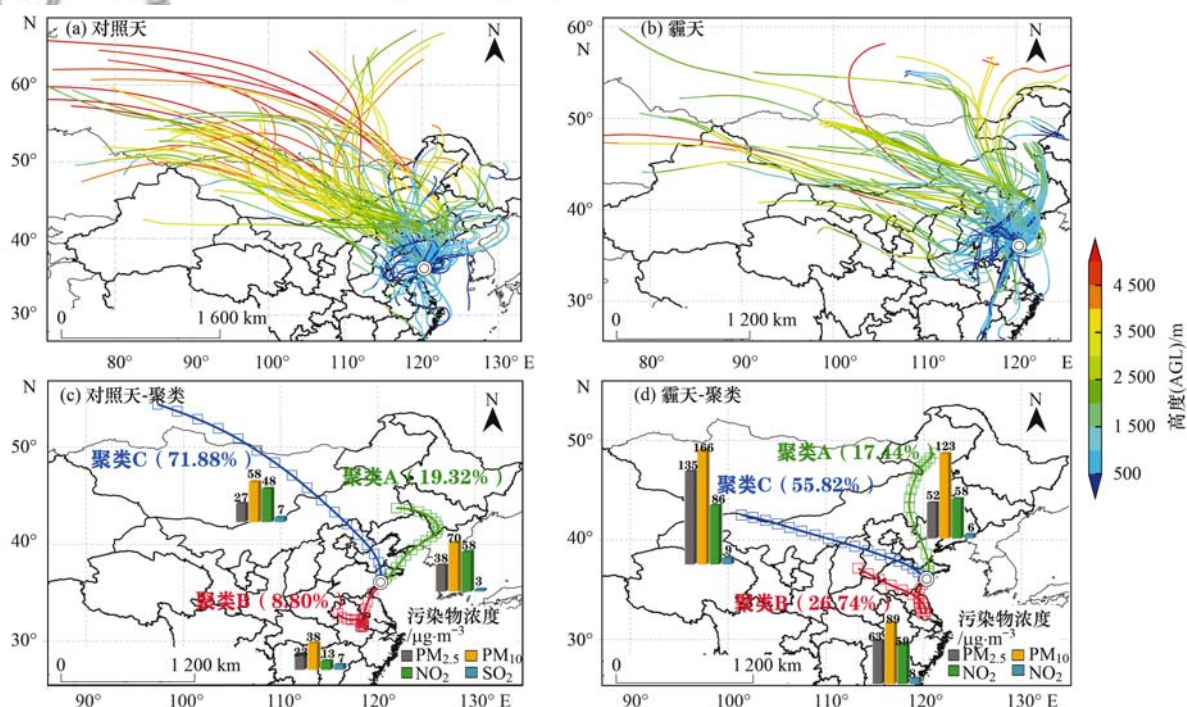
Fig. 6 Concentrations and ratios of nitrogen species during different weather conditions

高了 8.87% 和 4.83%, 这种差异主要是由于发生的霾强度不同所致. 相关性分析表明, 气溶胶中 DIN 与 SO_2 和 NO_2 均存在显著相关性 ($r^2 = 0.348^{**}$, $r^2 = 0.562^{**}$), 而青岛采暖期霾天处于风速低、湿度大的静稳的天气条件下, 使得燃煤和用电释放的大量 SO_2 和 NO_2 污染物不易扩散, 其浓度 (SO_2 : $10.26 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; NO_2 : $79.85 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 显著高于非采暖期霾天 (SO_2 : $5.37 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; NO_2 : $69.56 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 及采暖期对照天 (SO_2 : $8.92 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; NO_2 : $50.14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). 已有研究发现, 大气中高浓度的 SO_2 和 NO_x 能够与 OH 自由基发生光化学氧化反应生成气态硫酸和硝酸, 然后与 NH_3 通过气-粒转化过程生成颗粒态硫酸铵或硝酸铵^[56,57], 且硝酸铵在高温时易于分解^[58], 具体反应过程如下 (式中 M 为自由基):



相关性分析显示, 研究期间气溶胶中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 与温度均呈明显负相关 ($r^2 = -0.390^{**}$, $r^2 = -0.264^*$), 而采暖期霾天气温较低 (6.78°C), 使得气-粒反应平衡向颗粒态 NH_4NO_3 方向移动, 从而导致颗粒态硝酸铵的浓度显著升高. 许多研究指出, 当

大气相对湿度较高时, 含有铵盐和硝酸盐等气溶胶粒子会吸湿性增长, 此时有利于气溶胶表面的非均相氧化反应的发生^[13,28]. 因此, 虽然采暖期发生的中度及重度霾污染天的气溶胶负荷较高, 使得太阳辐射和光化学反应强度减弱, 但其较高的大气湿度使得非均相反应能力增强, 这可能会使更多的铵盐和硝酸盐来源于气态前体物的非均相氧化反应. 通过计算指示气态前体物 SO_2 向 SO_4^{2-} , NO_2 向 NO_3^- 气粒转化程度的 SOR 和 NOR 的值, 发现霾天 SOR 和 NOR 的值均显著高于对照天, 特别是采暖期发生重度霾污染天时的 SOR 和 NOR 值分别为 0.77 和 0.32, 约为对照天的 3.7 倍和 4.7 倍, 表明采暖期霾污染严重的天气下 SO_2 和 NO_2 更容易发生二次反应生成更多的铵盐和硝酸盐; 另外, SOR 和 NOR 与湿度具有较强的正相关性 ($r^2 = 0.575^{**}$, $r^2 = 0.360^{**}$), 表明大气中积累的 SO_2 与 NO_x 等前体物在高湿度的中度及重度霾天 ($\text{RH} > 60\%$) 下可能会加速非均相氧化反应过程, 导致 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 等二次无机离子大量生成并聚集. 图 7 后向轨迹分析表明, 虽然采样期间青岛霾天与对照天气团均主要起源于西北方向并途经京津冀地区的聚类 C, 但是与对照天相比, 霾天时气团传输高度较低且传输速度较慢, 并且霾天时聚类 C 气团中污染物负荷最高, 表明霾天时气团经过京津冀等人为污染严重区域的传输过程中不仅会携带当地颗粒污染物, 而且



聚类轨迹上的方格表示 4 h 时间间隔

图 7 青岛霾天与对照天样品 72 h 气团后向轨迹及聚类分析

Fig. 7 Cluster analysis of 72 h air mass back trajectories for samples from Qingdao during haze and non-haze days

可能会使得 NO_x 、 SO_2 和 NH_3 等污染物容易吸附在颗粒物表面, 提高颗粒物中氮组分浓度。因此, 青岛采暖期霾天是受本地排放、气粒转化、区域传输等多重因素影响, 使得气溶胶中无机氮浓度显著升高, 导致其 DIN/DTN 的值明显高于对照天。对于非采暖期霾天, 虽然气溶胶中 DIN 的浓度较对照天明显升高, 但其对 DTN 的贡献明显低于采暖期霾天, 表明非采暖期霾天气溶胶中 DON 占比较采暖期有所提高。有研究发现, 霾天细粒子上 DON 主要来源于光化学氧化二次生成^[59], 且本研究发现霾天气溶胶中 DON 浓度与 O_3 和温度呈现显著正相关 ($r^2 = 0.534^*$; $r^2 = 0.706^{**}$), 表明温度升高可能会促进 DON 的二次生成, 而非采暖期霾天较高的温度 (15.93°C) 使得溶解有机氮的浓度显著升高, 导致非采暖期霾天气溶胶中 DON/DTN 的值高于采暖期霾天。

霾天大气气溶胶中 DTN 对 TN 的贡献为 $57.29\% \sim 97.16\%$, 其中采暖期与非采暖期霾天 DTN/TN 的平均值分别 (73.41 ± 12.18)% 和 (80.36 ± 4.72)%, 较同期对照天分别降低了 13.35% 和 5.92% , 表明霾天气溶胶中 DTN/TN 的值较对照天显著降低, 且采暖期霾天的降幅明显大于非采暖期。由图 6 可知, 大部分霾天样品中 DTN 占 TN 的比例均明显低于对照天, 特别在采暖期发生的重度霾污染天气溶胶中 DTN/TN 的值较对照天降低了 27.80% , 表明重度霾天气溶胶中有大量的不溶解态氮生成, 使得溶解态氮对总氮的贡献显著降低。有研究表明, 颗粒物中不溶态氮主要是不溶有机氮 (棕碳、有机硝化合物等), 其主要来源包括一次生物源 (花粉等) 和二次生成^[8,60]。由于采暖期霾污染天的一次生物源的贡献相对较弱, 因此二次生成成为不溶态氮的主要来源。通过相关性分析发现, 霾天不溶态氮与湿度存在较强正相关性 ($r^2 = 0.584^*$), 还与 NO_2 呈现显著正相关 ($r^2 = 0.775^{**}$), 而大气中 VOCs 和 NO_x 在 OH 自由基、 NO_3 自由基和 O_3 自由基等大气氧化剂作用下会发生光化学反应, 进而通过成核、凝结核气-粒分配机制等过程生成二次有机气溶胶 (SOA)^[61]。有研究发现在霾天特别是严重霾天, 作为颗粒物重要化学组分的 SOA 能够还原 NH_3 、 NH_4^+ 以及氨基酸等氮组分, 从而得到一些高分子量的不溶态有机氮^[62], 且在霾天高湿度的环境条件下可能更有利于反应的进行^[60]。因此, 霾天 DTN/TN 值下降的原因可能是二次生成的不溶态氮浓度显著升高所导致。

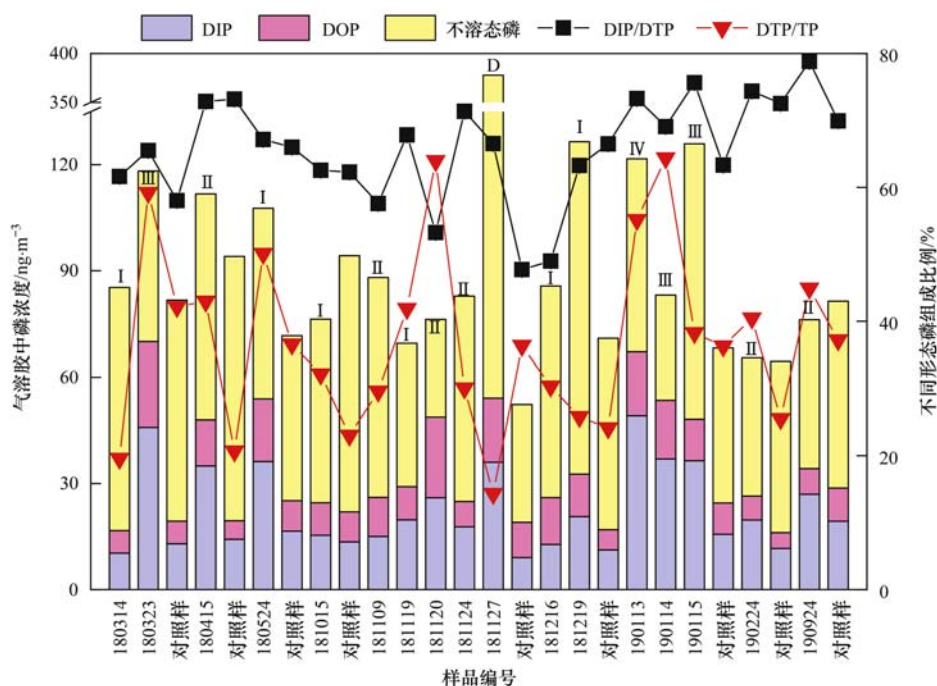
2.3.1.2 霾天对气溶胶中磷浓度和组成比例的影响

青岛近海霾天气溶胶样品中 DIP 、 DTP 和 TP 的

平均浓度分别为 (26.49 ± 11.65)、(39.38 ± 15.81) 和 (93.77 ± 20.49) $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 分别为对照样品浓度的 1.9 、 1.9 和 1.2 倍。图 8 为特殊天与对照天样品中不同形态磷浓度及组成特征, 可见大部分霾天气溶胶中 TP 浓度高于对照天, 但随着霾污染程度加剧, 气溶胶中 TP 浓度无明显变化规律, 其浓度高值出现在采样期间大气中粗颗粒 ($\text{PM}_{2.5-10}$) 浓度较高的样品中。通过分析发现, 霾天样品中 TP 和 $\text{PM}_{2.5-10}$ 的浓度变化趋势一致, 二者的相关性显著 ($r^2 = 0.582^{**}$), 这表明即使在细粒子暴发的霾天, 大气颗粒物中占比较低的粗颗粒物对 TP 的贡献仍不可忽视。

与 TP 不同, 气溶胶中 DIP 和 DTP 浓度基本呈现随着霾污染程度加剧而逐渐升高的趋势, 其中采暖期发生的中度及重度霾污染天气溶胶中 DIP 和 DTP 的浓度显著升高, 较对照天分别提高了 $133\% \sim 254\%$ 和 $97\% \sim 262\%$ 。总的来看, 霾天气溶胶中 DIP 和 DTP 与 nss-K^+ 和 nss-SO_4^{2-} (非海盐硫酸盐) 的相关性显著 ($r^2 > 0.633^{**}$), 表明霾天样品中 DTP 和 DIP 可能受到生物质燃烧和燃煤燃烧等人为源的影响显著。进一步分析发现, 采暖期霾天样品中 Cl^- 与 DIP 和 DTP 具有相似的浓度变化趋势, 采暖期霾天气溶胶中 Cl^- 较同期对照天提高了 1.6 倍, 而非采暖期霾天气溶胶中 Cl^- 与对照天无明显差异。许多研究表明, 气溶胶中 Cl^- 主要来源于海盐和燃煤燃烧^[63], 而本次观测期间, 霾天气团基本来自陆源而非海洋源 (见图 7), 意味着在这种情况下海洋源 Cl^- 不是其主要来源, 这表明采暖期霾天气溶胶中溶解态磷可能主要受燃煤燃烧的影响。Luo 等^[43] 的研究指出, 采暖期燃煤燃烧排放的飞灰, 在大气中停留和传输过程中与酸性气体 (H_2SO_4 和 HNO_3) 反应, 使得部分不溶态含磷化合物转化为溶解无机磷, 从而导致溶解态磷的浓度显著提高。另外分析发现, 非采暖期和采暖期霾天 DIP 和 DTP 的均值并无显著差异, 这表明非采暖期霾天溶解态磷可能存在其它较强的源。由图 8 可知, 除采暖期霾天外, 非采暖期霾天也存在溶解态磷浓度较高的样品, 例如 2018 年 5 月 24 日的轻微霾天气溶胶中 DIP 、 DOP 和 DTP 的浓度分别为 36.22 、 17.72 和 $53.94 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 较对照天分别提高了 119% 、 106% 和 115% 。通过分析该样品采集期间气团后向轨迹及传输途经区域的火点 (见图 9), 发现该非采暖期霾天样品中火点数显著多于对照天, 表明该样品采样期间受生物质燃烧的影响, 导致气溶胶中溶解态磷的浓度显著升高。

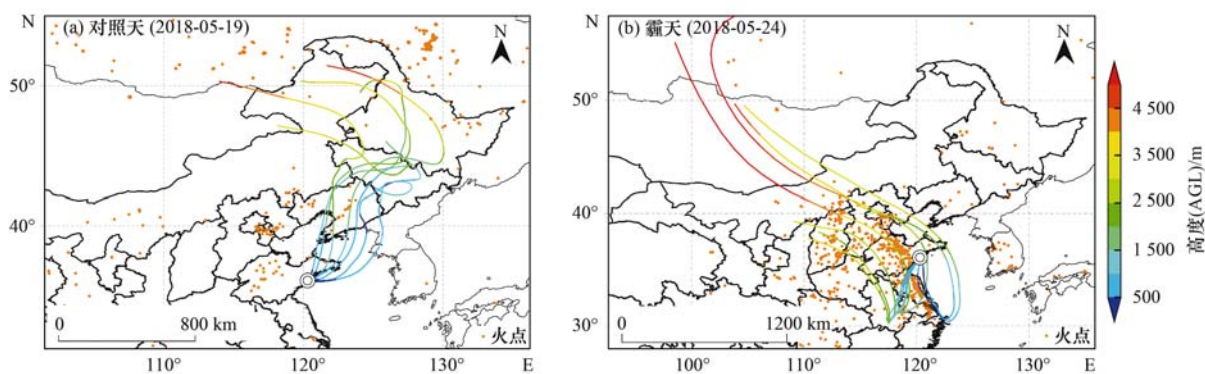
就磷的组成特征而言, 青岛近海霾天气溶胶中 DIP 对 DTP 的贡献为 $48.98\% \sim 78.82\%$, 平均值为



图中 I、II、III、IV 和 D 分别对应轻微、轻度、中度、重度霾天和沙尘天

图 8 不同天气过程下大气气溶胶中不同形态磷浓度及组成特征

Fig. 8 Concentrations and ratios of phosphorus species during different weather conditions



火点数据来源: <https://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/firemap/>

图 9 非采暖期霾天与对照天气团后向轨迹分析及美国航空航天局 (NASA) 发布的 MODIS 全球火点数据

Fig. 9 Air mass backward trajectories and global fire spot dates from MODIS released

by NASA for haze and non-haze days during the non-heating period

(66.45 ± 8.02)%, 这与对照天 DIP/DTP 的值 (64.97%) 相近, 表明就平均值而言, 霾天与对照天气溶胶中溶解无机磷对溶解态总磷的贡献相差不大, 但不同时期霾天气溶胶中 DIP/DTP 的值较对照天的变化存在一定差异. 如图 8 所示, 大部分霾天样品中 DIP/DTP 的值均高于对照天, 但 12 月霾天气溶胶中 DIP 占 DTP 比例显著低于对照天, 表明 12 月霾天样品中 DOP 较对照天的增长幅度明显高于 DIP. 有研究表明, 大气细粒子上的磷可能主要来源于燃煤燃烧和生物质燃烧等人为源^[42], 且人为源的磷主要以无机磷的形式存在^[43,64], 这使得受人为源影响的霾天样品中溶解无机磷的占比较对照天有所提高, 而 12 月霾天样品中 DOP 浓度显著增加的原

因可能与燃煤排放的飞灰组分差异、大气酸化程度以及挥发性有机磷的生成等因素有关^[65], 有待进一步研究.

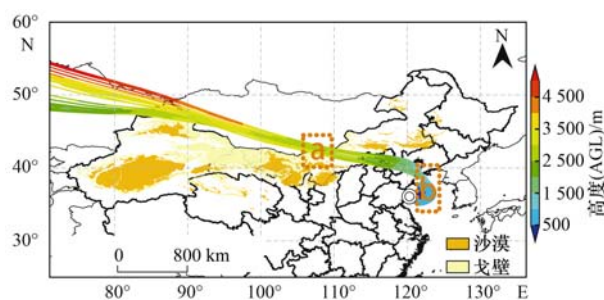
霾天气溶胶中 DTP 对 TP 的贡献为 19.58% ~ 64.38%, 平均值为 (41.80 ± 13.31)%, 较对照天 DTP/TP 的值提高了约 10%, 表明总体上霾天气溶胶中溶解态磷对总磷的贡献明显升高. 由图 8 可见, 大部分霾天样品中 DTP/TP 的值明显高于对照天, 特别是中度及重度霾天气溶胶中 DTP 占 TP 的值较对照天显著提高. 随霾污染等级加重, 气溶胶中 DTP 对 TP 的贡献虽无明显变化规律, 但就平均值而言, 气溶胶中 DTP/TP 的值呈现随霾污染程度加重而缓慢增加的趋势 (轻微: 33.31%; 轻度: 42.00%; 中

度:53.95%; 重度:55.14%)。气溶胶中磷的溶解度(DTP/TP)主要受来源、酸化过程、共存化学组分和沙尘负荷等因素的影响^[66,67]。相关性分析显示,气溶胶中磷的溶解度与湿度($r^2 = 0.594^{**}$)和颗粒物酸度($r^2 = 0.360^{**}$)均呈显著正相关。Shi 等^[66]的研究发现,当大气相对湿度小于 60% 时,气溶胶中磷的溶解度普遍低于 30%,而当相对湿度大于 60% 时,磷的溶解度随相对湿度的增加而显著增加,且人为源颗粒物中磷的溶解度较自然源颗粒物更容易受酸化过程的影响。本研究期间,对照天的大气相对湿度(50.78%)较低,气团多来源于西北方向高空,途经蒙古、内蒙古戈壁沙漠地区(见图 7),大气中颗粒物主要以自然源粗粒子的形式存在^[68],其 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 的值为 0.48,且表征颗粒物酸性程度的 AE/CE 值(0.86)较低,因此磷的溶解度较低,从而导致对照天样品中可溶态磷的贡献较低;而霾天时气团低空经过京津冀人为污染严重区域且传输速度较慢,此时大气相对湿度较高(64.47%),大气中颗粒物主要是人为源细粒子^[69],其 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 的值为 0.74,而且由于细颗粒物的比表面积较大,这使得气-粒转化生成硝酸盐和硫酸盐等酸化过程加强,使得 AE/CE 的值(1.43)明显高于对照天,从而导致霾天磷的溶解度显著提高。

2.3.2 一次沙尘事件对气溶胶中氮磷浓度和组成比例的影响

沙尘是大气气溶胶的主要成分之一,对气候和环境具有重要影响^[70]。2018 年 11 月 27~28 日青岛受到一起沙尘事件的影响,根据图 10 青岛沙尘期(UTC:11-27T12:00~11-28T12:00)气团的 72h 后向轨迹分析显示,沙尘起源于哈萨克斯坦沙漠和戈壁滩,然后经西北方向长距离传输至青岛;图 11 所示的 CALIPSO 卫星观测资料表明,传输气团中确实含有大量沙尘。从距采样点直线距离 600 m 的市北区监测站的实时数据来看,沙尘天气出现时,空气中首要污染物从 $PM_{2.5}$ 转变为 PM_{10} , PM_{10} 小时浓度最大值达到 $542 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $PM_{2.5}/PM_{10}$ 在 15%~25% 之间,空气质量等级一度达到严重污染(AQI=442)。

受沙尘事件影响,青岛近海大气气溶胶中 TN、DTN 和 DIN 的浓度分别为 29.78、24.74 和 $20.55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,相比当月沙尘发生前的对照天分别提高了 2.6、2.6 和 2.5 倍;而沙尘气溶胶中 TP、DTP 和 DIP 的浓度分别为 377.80、54.13 和 $36.02 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,较沙尘前对照天分别提高了 7.2、2.8 和 4.0 倍,可见沙尘天气溶胶中氮磷浓度均显著增加,且 TP 浓度大幅增长,这是由于高浓度的沙尘粗颗粒物中含有大量不溶态磷矿物组分^[71]。Qi 等^[72]的研究指出



矩形框 a 和 b 表示 CALIPSO 卫星扫描过气团传输轨迹的区域

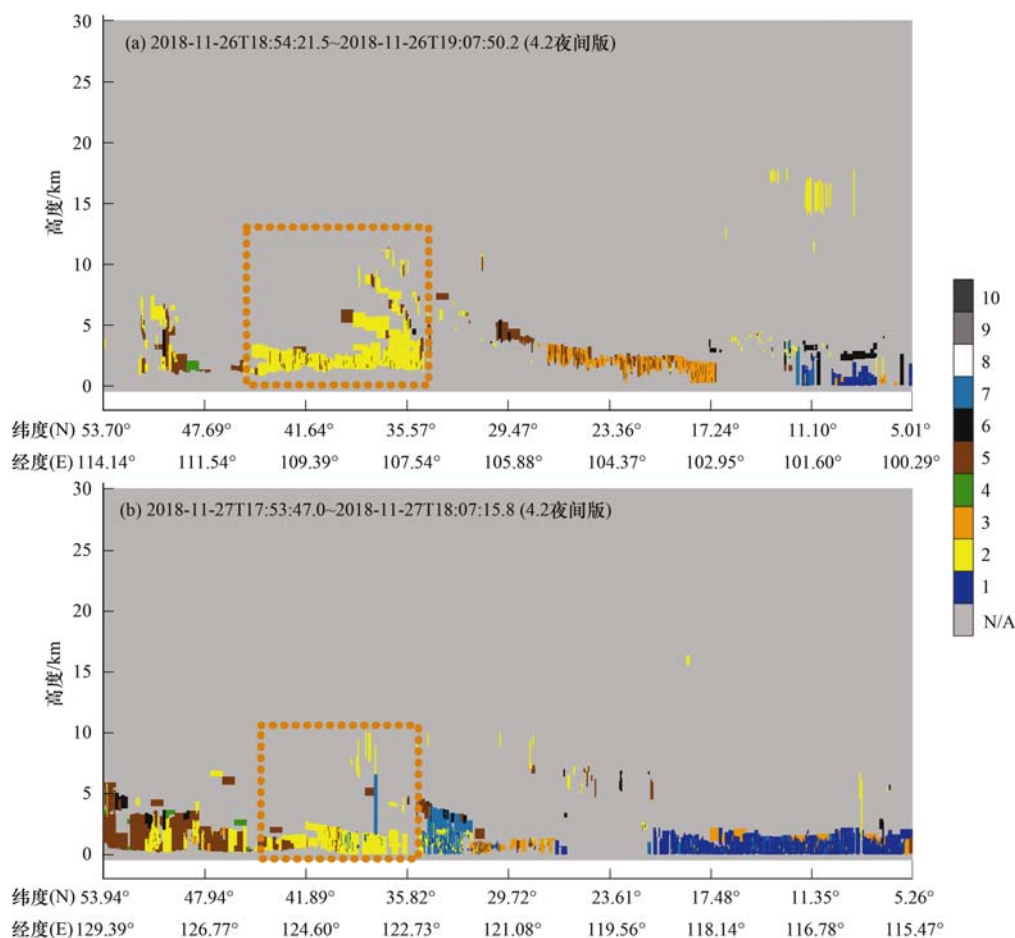
图 10 青岛沙尘期(UTC:11-27T12:00~11-28T12:00)

气团的 72 h 后向轨迹

Fig. 10 The 72 h air mass back trajectories in Qingdao during the dust periods

受沙尘事件影响的气溶胶中氮组分的浓度可能会增加,也可能会减少,其浓度受沙尘的迁移途径、混合层高度以及高污染区停留时间等多重因素影响。本次沙尘事件发生在初冬季节,从气团传输轨迹来看,气团途经北京、天津及河北北部等燃煤采暖区域,且有研究表明此次沙尘过境时的京津冀地区正处于细粒子二次生成严重的霾污染天^[73],表明沙尘气团中携带的高浓度粗颗粒物在传输和扩散过程中不仅容易与气态含氮污染物进行充分的混合、反应和相互作用^[74],还会可能会携带受燃煤燃烧排放产生的一次及二次转化生成的颗粒物,从而导致 DTN 和 DTP 的浓度显著升高;另外,沙尘传输经由渤海海上空,气团的相对湿度较高以及沙尘颗粒物中大量的碱性矿物组分,会使 NO_2 和 SO_2 的非均相反应增强,导致气溶胶中无机氮浓度增加,同时反应生成硝酸盐和硫酸盐等酸化过程又会促进颗粒物中磷的溶解,导致气溶胶中 DTP 的浓度有所升高。沙尘天气溶胶中 DIN/DTN 的值为 83.06%,略低于沙尘前对照天(87.26%),这是由于沙尘天气溶胶中 DON 的浓度增长幅度较高,相比对照天提高了 3.5 倍,导致沙尘天气溶胶中 DIN/DTN 的值有所降低。另外,沙尘天气溶胶中 DTN/TN 的值为 83.09%,与沙尘前对照天(84.08%)相比无明显差异,说明溶解态总氮对总氮的贡献在此次沙尘事件中变化不大。沙尘天气溶胶中 DTP 对 TP 的贡献仅为 14.33%,相比沙尘前对照天降低了约 22%,与东海受沙尘影响的 TSP 样品中 DTP 占 TP 的比例为(15%)^[75]一致。另外,沙尘天气溶胶中 DIP 对 DTP 的贡献为 66.54%,表明沙尘气溶胶 DTP 中无机磷的贡献高于有机磷,且沙尘天 DIP/DTP 的值较沙尘前对照天提高了约 20%,这可能与沙尘源地及传输区域的污染状况和地质条件等因素有关。

由于以上结果仅为一次沙尘事件对氮磷浓度和组成特征的影响,沙尘气溶胶样品数量少,导致沙尘



色标意义为 N/A:未检测, 1 蓝色:清洁海水, 2 黄色:沙尘, 3 橙色:受污染大陆, 4 绿色:洁净大陆, 5 棕色:受污染沙尘, 6 黑色:烟雾, 7 浅蓝:海上沙尘, 8 白色:极地平流层气溶胶, 9 浅灰:火山灰, 10 深灰:硫酸盐/其他; 来源: <https://www-calipso.larc.nasa.gov/>

图 11 青岛沙尘期(UTC:11-27T12:00~11-28T12:00) CALIPSO 卫星气溶胶垂直分布特征

Fig. 11 Aerosol vertical distribution characteristics from CALIPSO for dust days in Qingdao

对氮磷的影响程度和机制尚不清楚,故需更进一步地研究.

3 结论

(1)受排放源强度、气象条件及气团来源等因素影响,青岛近海大气气溶胶中氮磷浓度变化范围较大.气溶胶样品中氮组分主要为溶解态氮,其中 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 占 DTN 的比例分别为 36.89% 和 45.24%;气溶胶中磷组分主要以不溶态磷的形式存在,而 DIP 占 DTP 的平均比例为 67.76%.

(2)气溶胶中 DIN、DTN 和 TN 具有相同的月季变化趋势,总体呈现秋季浓度最高,春季和冬季次之,夏季浓度最低的季节变化特征;而气溶胶中 DON 浓度在夏季最高,冬季最低,使得气溶胶中 DIN 对 DTN 的贡献在夏季最低,冬季最高,而气溶胶中 DTN/TN 的值无显著季节性变化;气溶胶中 TP 浓度季节变化为春季 > 秋季 > 冬季 > 夏季,而 DIP、DTP 表现为秋季 > 春季 > 冬季 > 夏季的季节变化;春秋季节气溶胶中 DIP 对 DTP 的贡献高于冬夏

季节,而夏季 DTP/TP 的值远高于其它季节.

(3)受本地排放、气粒转化、区域传输等多重因素影响,霾天气气溶胶中氮组分浓度显著增加, DIN/DTN 的值明显高于对照天;而 DTN 对 TN 贡献却较对照天明显下降,这可能是霾天二次生成不溶态氮的浓度显著升高所致.受煤燃烧和生物质燃烧等人为源的影响,霾天气气溶胶中不同形态磷浓度显著增加, DIP 占 DTP 的比重较对照天略有升高,而 DTP/TP 的值较对照天显著提高.

(4)沙尘天气显著影响气溶胶中氮磷浓度,本次沙尘事件中氮组分浓度相比沙尘前对照天提高了 2.5~2.6 倍, DIN/DTN 的值较对照天略有下降,而 DTN 对 TN 的贡献变化不大;沙尘气溶胶中 TP、DTP 和 DIP 的浓度较对照天分别提高了 7.2、2.8 和 4.0 倍, DTP 对 TP 的贡献较对照天降低了约 22%,而 DTP 中无机磷的贡献高于有机磷.沙尘对气溶胶中氮磷的影响程度和机制仍需进一步研究.

参考文献:

- [1] Elser J J, Bracken M E S, Cleland E E, et al. Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in

- freshwater, marine and terrestrial ecosystems [J]. *Ecology Letters*, 2007, **10**(12): 1135-1142.
- [2] Paytan A, McLaughlin K. The oceanic phosphorus cycle [J]. *Chemical Reviews*, 2007, **107**(2): 563-576.
- [3] Elser J J, Andersen T, Baron J S, *et al.* Shifts in lake N:P stoichiometry and nutrient limitation driven by atmospheric nitrogen deposition [J]. *Science*, 2009, **326**(5954): 835-837.
- [4] Zhao L, Wei H, Feng S Z. Annual cycle and budgets of nutrients in the Bohai sea [J]. *Journal of Ocean University of Qingdao*, 2002, **1**(1): 29-37.
- [5] Markaki Z, Oikonomou K, Kocak M, *et al.* Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, eastern Mediterranean; spatial and temporal variability and its role in seawater productivity [J]. *Limnology and Oceanography*, 2003, **48**(4): 1557-1568.
- [6] Izquierdo R, Benítez-Nelson C R, Masqué P, *et al.* Atmospheric phosphorus deposition in a near-coastal rural site in the NE Iberian Peninsula and its role in marine productivity [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **49**: 361-370.
- [7] 李清, 黄雯倩, 马帅帅, 等. 常州春季 PM_{2.5} 中 WSOC 和 WSON 的污染特征与来源解析 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 94-103.
- Li Q, Huang W Q, Ma S S, *et al.* Characteristics and sources of water-soluble organic carbon/nitrogen in PM_{2.5} during spring in Changzhou [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 94-103.
- [8] Pavuluri C M, Kawamura K, Fu P Q. Atmospheric chemistry of nitrogenous aerosols in northeastern Asia: biological sources and secondary formation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(17): 9883-9896.
- [9] Meng Y, Li R, Fu H B, *et al.* The sources and atmospheric pathway of phosphorus to a high alpine forest in eastern Tibetan plateau, China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2020, **125**(4), doi: 10.1029/2019JD031327.
- [10] Xing J W, Song J M, Yuan H M, *et al.* Water-soluble nitrogen and phosphorus in aerosols and dry deposition in Jiaozhou Bay, North China; deposition velocities, origins and biogeochemical implications [J]. *Atmospheric Research*, 2018, **207**: 90-99.
- [11] 杨婷, 王自发, 何立涛, 等. 衡水市大气污染成因研究及治理经验 [J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(10): 1730-1738.
- Yang T, Wang Z F, He L T, *et al.* Causal analysis of air pollution and mitigation experience in Hengshui city [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(10): 1730-1738.
- [12] 王振彬, 刘安康, 卢文, 等. 霾不同发展阶段下污染气体和水溶性离子变化特征分析 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(12): 5213-5223.
- Wang Z B, Liu A K, Lu W, *et al.* Change in characteristics of pollution gas and water-soluble ions at different development stages of haze [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(12): 5213-5223.
- [13] Xu L L, Duan F K, He K B, *et al.* Characteristics of the secondary water-soluble ions in a typical autumn haze in Beijing [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **227**: 296-305.
- [14] Sundarambal P, Balasubramanian R, Tkalic P, *et al.* Impact of biomass burning on ocean water quality in Southeast Asia through atmospheric deposition: field observations [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, **10**(23): 11323-11336.
- [15] Švédová B, Kuchel M, Raclavská H, *et al.* Water-soluble ions in dust particles depending on meteorological conditions in urban environment [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **237**: 322-331.
- [16] Wu C, Wang G H, Cao C, *et al.* Chemical characteristics of airborne particles in Xi'an, inland China during dust storm episodes; implications for heterogeneous formation of ammonium nitrate and enhancement of N-deposition [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **244**: 877-884.
- [17] Liu Q Y, Bei Y L. Impacts of crystal metal on secondary aliphatic amine aerosol formation during dust storm episodes in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **128**: 227-234.
- [18] Barkley A E, Prospero J M, Mahowald N, *et al.* African biomass burning is a substantial source of phosphorus deposition to the Amazon, Tropical Atlantic Ocean, and Southern Ocean [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, **116**(33): 16216-16221.
- [19] 陈春强, 张强, 关晓东, 等. 沙尘和灰霾期间中国近海大气氮沉降通量估算 [J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(6): 2596-2605.
- Chen C Q, Zhang Q, Guan X D, *et al.* Atmospheric nitrogen deposition fluxes during dust and haze events over China Seas [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(6): 2596-2605.
- [20] 石金辉. 中国近海大气沉降中氮组分的分布特征及对春季水华事件的影响分析 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
- Shi J H. Atmospheric deposition of nitrogen species over the China Sea and its impact on a spring bloom [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.
- [21] 张瑞峰, 祁建华, 丁雪, 等. 青岛近海及黄渤海大气气溶胶中不同形态氮磷质量浓度及组成特征 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(1): 38-48.
- Zhang R F, Qi J H, Ding X, *et al.* Concentrations and compositions of different forms of nitrogen and phosphorus in atmospheric aerosols in the Qingdao coastal region and over the Yellow and Bohai Sea [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(1): 38-48.
- [22] 孙娜娜, 石金辉, 伯绍毅, 等. 过硫酸盐氧化-紫外分光光度法测定气溶胶中的总氮 [J]. *化学分析计量*, 2007, **16**(3): 21-24.
- Sun N N, Shi J H, Bo S Y, *et al.* Determination of total nitrogen in aerosol by potassium persulfate oxidation-UV spectrophotometry [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2007, **16**(3): 21-24.
- [23] 王楠, 马森, 石金辉, 等. 夏季青岛大气气溶胶中不同形态磷的浓度、来源及沉降通量 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(9): 4034-4041.
- Wang N, Ma M, Shi J H, *et al.* Concentrations, sources, and dry deposition fluxes of different forms of phosphorus in Qingdao aerosols in Summer [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(9): 4034-4041.
- [24] 谢丹丹, 祁建华, 张瑞峰. 青岛不同强度霾天气气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(7): 2667-2678.
- Xie D D, Qi J H, Zhang R F. Formation and size distribution of the secondary aerosol inorganic ions in different intensity of haze in Qingdao, China [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(7): 2667-2678.
- [25] Erel Y, Kalderon-Asael B, Dayan U, *et al.* European atmospheric pollution imported by cooler air masses to the eastern Mediterranean during the summer [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(15): 5198-5203.
- [26] Dvorska A, Lammel G, Klanova J, *et al.* Kosetice, Czech Republic-ten years of air pollution monitoring and four years of evaluating the origin of persistent organic pollutants [J]. *Environmental Pollution*, 2008, **156**(2): 403-408.
- [27] 刘贞, 张雪姣, 郑有飞, 等. 基于 CALIPSO 对中国春季一次

- 沙尘暴的研究[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(12): 4315-4327.
- Liu Z, Zhang X J, Zheng Y F, *et al.* Spatio-temporal distribution and transport behavior of a dust event based on the CALIPSO in China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(12): 4315-4327.
- [28] 蒋琳, 朱彬, 王红磊, 等. 霾与轻雾天气下水溶性离子的组分特征—冬季长江三角洲地区一次污染过程分析[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(10): 3601-3610.
- Jiang L, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics of water-soluble ions in the haze and mist days in winter in Yangtze River Delta[J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(10): 3601-3610.
- [29] Ohta S, Okita T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo[J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1990, **24**(4): 815-822.
- [30] 冯加良, 胡小玲, 管晶晶, 等. 上海市大气细颗粒物的酸度及其与组成的关系[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2010, **16**(5): 541-546.
- Feng J L, Hu X L, Guan J J, *et al.* Acidity of PM_{2.5} in Shanghai and its correlation with chemical composition of the particles[J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science)*, 2010, **16**(5): 541-546.
- [31] Sun C, Xie Z Q, Kang H, *et al.* Phosphorus in the aerosols over oceans transported offshore from China to the Arctic Ocean: speciation, spatial distribution, and potential sources[J]. *Advances in Polar Science*, 2015, **26**(3): 232-238.
- [32] Fang C L, Wang Z B, Xu G. Spatial-temporal characteristics of PM_{2.5} in China: a city-level perspective analysis[J]. *Journal of Geographical Sciences*, 2016, **26**(11): 1519-1532.
- [33] Jiang L, Chen Y, Zhou H F, *et al.* NO_x emissions in China: temporal variations, spatial patterns and reduction potentials[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2020, **11**(9): 1473-1480.
- [34] Zhang Y, Huang W, Cai T Q, *et al.* Concentrations and chemical compositions of fine particles (PM_{2.5}) during haze and non-haze days in Beijing[J]. *Atmospheric Research*, 2016, **174-175**: 62-69.
- [35] 程玉婷, 王格慧, 孙涛, 等. 西安冬季非灰霾天与灰霾天 PM_{2.5} 中水溶性有机氮污染特征比较[J]. 环境科学, 2014, **35**(7): 2468-2476.
- Cheng Y T, Wang G H, Sun T, *et al.* Characteristics of water-soluble organic nitrogen of PM_{2.5} in Xi'an during wintertime non-haze and haze periods[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(7): 2468-2476.
- [36] 徐玢花. 上海 PM_{2.5} 中水溶性有机氮的浓度特征和来源解析[D]. 上海: 上海大学, 2015.
- Xu B H. Characteristics and sources of water-soluble organic nitrogen in PM_{2.5} in Shanghai, China[D]. Shanghai: Shanghai University, 2015.
- [37] He J, Balasubramanian R, Burger D F, *et al.* Dry and wet atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus in Singapore[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(16): 2760-2768.
- [38] Qi J H, Gao H W, Yu L M, *et al.* Distribution of inorganic nitrogen-containing species in atmospheric particles from an island in the Yellow Sea[J]. *Atmospheric Research*, 2011, **101**(4): 938-955.
- [39] Nakamura T, Ogawa H, Maripi D K, *et al.* Contribution of water soluble organic nitrogen to total nitrogen in marine aerosols over the East China Sea and western North Pacific[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(37): 7259-7264.
- [40] Shi J H, Gao H W, Qi J H, *et al.* Sources, compositions, and distributions of water-soluble organic nitrogen in aerosols over the China Sea[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, **115**(D17), doi: 10.1029/2009JD013238.
- [41] Luo L, Kao S J, Bao H Y, *et al.* Sources of reactive nitrogen in marine aerosol over the Northwest Pacific Ocean in spring[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(9): 6207-6222.
- [42] Okuda T, Gunji Y, He K B, *et al.* Persulfate wet oxidation method for the determination of total phosphorus in atmospheric aerosols and its application for a year-round observation in Beijing[J]. *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 2013, **7**(3): 169-175.
- [43] Luo J, Wang X R, Yang H, *et al.* Atmospheric phosphorus in the northern part of Lake Taihu, China[J]. *Chemosphere*, 2011, **84**(6): 785-791.
- [44] Chen H Y, Fang T H, Preston M R, *et al.* Characterization of phosphorus in the aerosol of a coastal atmosphere: using a sequential extraction method[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(2): 279-289.
- [45] Kang J, Choi M S, Lee C B. Atmospheric metal and phosphorus concentrations, inputs, and their biogeochemical significances in the Japan/East Sea[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**(7): 2270-2284.
- [46] Furutani H, Meguro A, Iguchi H, *et al.* Geographical distribution and sources of phosphorus in atmospheric aerosol over the North Pacific Ocean[J]. *Geophysical Research Letters*, 2010, **37**(3), doi: 10.1029/2009GL041367.
- [47] 张显, 田莎莎, 刘盈盈, 等. 沈阳市采暖期与非采暖期空气 PM_{2.5} 污染特征及来源分析[J]. 环境科学, 2019, **40**(3): 1062-1070.
- Zhang X, Tian S S, Liu Y Y, *et al.* Pollution characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in heating and non-heating periods in Shenyang[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(3): 1062-1070.
- [48] Ho S S H, Li L J, Qu L L, *et al.* Seasonal behavior of water-soluble organic nitrogen in fine particulate matter (PM_{2.5}) at urban coastal environments in Hong Kong[J]. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2019, **12**(4): 389-399.
- [49] 赵博阳, 项成龙, 陈焕兵, 等. 金华市大气 PM_{2.5} 中 WSON 的质量浓度及来源[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2018, **24**(3): 437-445.
- Zhao B Y, Xiang C L, Chen H B, *et al.* Concentration and sources of WSON in PM_{2.5} in Jinhua[J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science)*, 2018, **24**(3): 437-445.
- [50] Nehir M, Koçak M. Atmospheric Water-Soluble Organic Nitrogen (WSON) in the eastern Mediterranean: origin and ramifications regarding marine productivity[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(5): 3603-3618.
- [51] Yu X, Yu Q Q, Zhu M, *et al.* Water Soluble Organic Nitrogen (WSON) in ambient fine particles over a megacity in south China: spatiotemporal variations and source apportionment[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2017, **122**(23): 13045-13060.
- [52] Violaki K, Mihalopoulos N. Water-Soluble Organic Nitrogen (WSON) in size-segregated atmospheric particles over the Eastern Mediterranean[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**(35): 4339-4345.
- [53] QX/T 113-2010, 霾的观测和预报等级[S].
- [54] 杨素英, 田芷洁, 张铁凝, 等. 霾天气下城市气溶胶吸湿性的观测[J]. 环境科学, 2019, **40**(6): 2546-2555.
- Yang S Y, Tian Z J, Zhang T N, *et al.* Urban aerosol hygroscopicity during haze weather[J]. *Environmental Science*,

- 2019, **40**(6): 2546-2555.
- [55] Shao P Y, Tian H Z, Sun Y J, *et al.* Characterizing remarkable changes of severe haze events and chemical compositions in multi-size airborne particles (PM_1 , $PM_{2.5}$ and PM_{10}) from January 2013 to 2016-2017 winter in Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, **189**: 133-144.
- [56] Tang Y, An J, Wang F, *et al.* Impacts of an unknown daytime HONO source on the mixing ratio and budget of HONO, and hydroxyl, hydroperoxyl, and organic peroxy radicals, in the coastal regions of China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(16): 9381-9398.
- [57] 李丽平, 石金辉, 李非非, 等. 青岛大气中 HNO_3 、 HNO_2 、 NH_3 及 $PM_{2.5}$ 中氮组分的浓度特征和气-粒平衡关系[J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(11): 2869-2877.
- Li L P, Shi J H, Li F F, *et al.* Concentrations of nitric acid, nitrous acid, ammonia gases and partner nitrogen ions in $PM_{2.5}$ and gas-particle partitioning analysis in Qingdao [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(11): 2869-2877.
- [58] Trebs I, Meixner F X, Slanina J, *et al.* Real-time measurements of ammonia, acidic trace gases and water-soluble inorganic aerosol species at a rural site in the Amazon Basin [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2004, **4**(4): 967-987.
- [59] 鲁慧莹, 彭龙, 张国华, 等. 广州大气颗粒物水溶性有机氮的粒径分布特征和来源分析[J]. *地球化学*, 2019, **48**(1): 57-66.
- Lu H Y, Peng L, Zhang G H, *et al.* Size distribution and sources of water-soluble organic nitrogen associated with atmospheric particles in Guangzhou[J]. *Geochimica*, 2019, **48**(1): 57-66.
- [60] Updyke K M, Nguyen T B, Nizkorodov S A. Formation of brown carbon via reactions of ammonia with secondary organic aerosols from biogenic and anthropogenic precursors [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **63**: 22-31.
- [61] Sun J, Wu F K, Hu B, *et al.* VOC characteristics, emissions and contributions to SOA formation during hazy episodes [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **141**: 560-570.
- [62] Bones D L, Henricksen D K, Mang S A, *et al.* Appearance of strong absorbers and fluorophores in limonene- O_3 secondary organic aerosol due to NH_4^+ -mediated chemical aging over long time scales[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, **115**(D5), doi: 10.1029/2009JD012864.
- [63] Xu Y S, Liu X W, Zhang P H, *et al.* Role of chlorine in ultrafine particulate matter formation during the combustion of a blend of high-Cl coal and low-Cl coal [J]. *Fuel*, 2016, **184**: 185-191.
- [64] Chen H Y, Hung C C, Fang T H, *et al.* Dry deposition and particle-size distribution of phosphorus in the marine atmosphere over the northeastern coast of Taiwan [J]. *Continental Shelf Research*, 2008, **28**(6): 756-766.
- [65] Li W, Li B G, Tao S, *et al.* Missed atmospheric organic phosphorus emitted by terrestrial plants, part 2: experiment of volatile phosphorus [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **258**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113728.
- [66] Shi J H, Wang N, Gao H W, *et al.* Phosphorus solubility in aerosol particles related to particle sources and atmospheric acidification in Asian continental outflow [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, **19**(2): 847-860.
- [67] Hsu S C, Wong G T F, Gong G C, *et al.* Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea [J]. *Marine Chemistry*, 2010, **120**(1-4): 116-127.
- [68] Mariani R L, De Mello W Z. $PM_{2.5-10}$, $PM_{2.5}$ and associated water-soluble inorganic species at a coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(13): 2887-2892.
- [69] Tan J H, Duan J C, Zhen N J, *et al.* Chemical characteristics and source of size-fractionated atmospheric particle in haze episode in Beijing [J]. *Atmospheric Research*, 2016, **167**: 24-33.
- [70] Okin G S, Mahowald N, Chadwick O A, *et al.* Impact of desert dust on the biogeochemistry of phosphorus in terrestrial ecosystems [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004, **18**(2), doi: 10.1029/2003GB002145.
- [71] 杨宏伟, 郭博书, 李经纬. 内蒙古沙漠与沙尘粒子中磷形态分布特征及其环境意义[J]. *环境化学*, 2012, **31**(7): 990-997.
- Yang H W, Guo B S, Li J W. Distribution characteristics of phosphorus forms in the sand-dust and the desert particles in Inner Mongolia and its environmental significance [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, **31**(7): 990-997.
- [72] Qi J H, Liu X H, Yao X H, *et al.* The concentration, source and deposition flux of ammonium and nitrate in atmospheric particles during dust events at a coastal site in northern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, **18**(2): 571-586.
- [73] 殷丽娜, 褚晰晰, 段菁春, 等. “2+26”城市一次多因素叠加重污染过程的特征分析[J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(12): 2022-2030.
- Yin L N, Chu Y X, Duan J C, *et al.* Characteristics of a multi-factor superimposing haze episode in ‘2+26’ cities [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(12): 2022-2030.
- [74] 于丽敏, 祁建华, 石金辉, 等. 青岛大气气溶胶中无机氮组分的粒径分布特征[J]. *海洋环境科学*, 2010, **29**(4): 457-463, 481.
- Yu L M, Qi J H, Shi J H, *et al.* Size distributions of inorganic nitrogen in atmospheric aerosol of Qingdao [J]. *Marine Environmental Science*, 2010, **29**(4): 457-463, 481.
- [75] Guo L, Chen Y, Wang F J, *et al.* Effects of Asian dust on the atmospheric input of trace elements to the East China Sea [J]. *Marine Chemistry*, 2014, **163**: 19-27.

CONTENTS

Industrial Emission Characteristics and Control Countermeasures of VOCs in Chinese Rapid Economic Development Areas	MENG Bo-wen, LI Yong-bo, MENG Jing, <i>et al.</i>	(1023)
VOCs Emission Inventory and Variation Characteristics of Artificial Sources in Hubei Province in the Yangtze River Economic Belt	DAI Ling-wen, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1039)
Sources and Distribution Characteristics of HCBd in Rapid Economic Development Areas	TAO Yu-ming, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1053)
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil of China (2000-2020): Temporal and Spatial Distribution, Influencing Factors	MA Yan, CHENG Lu, RUAN Zi-yuan, <i>et al.</i>	(1065)
Relationships Between Microplastic and Surrounding Soil in an E-Waste Zone of China	CHAI Bing-wen, YIN Hua, WEI Qiang, <i>et al.</i>	(1073)
Analysis of the Spatial Distribution of Heavy Metals in Soil from a Coking Plant and Its Driving Factors	GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, ZENG Wei-bin, <i>et al.</i>	(1081)
Source Apportionment and Spatial Distribution Simulation of Heavy Metals in a Typical Petrochemical Industrial City	SUN Xue-fei, ZHANG Li-xia, DONG Yu-long, <i>et al.</i>	(1093)
Heavy Metal Contents of Soil and Surface Dust and Its Ecological Risk Analysis in a Multifunctional Industrial Park	ZENG Wei-bin, GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1105)
Geochemical Patterns and Source Analysis of Soil Heavy Metals in an Iron and Manganese Ore Area of Longyan City	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi, <i>et al.</i>	(1114)
Application Case of Accurate Site Investigation with Life-Cycle Conceptual Site Model Development	LI Pei-zhong, WU Nai-jin, WANG Hai-jian, <i>et al.</i>	(1123)
Levels and Risk Assessment of Short and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soil from Paper Mill Area	ZHANG Pei-xuan, GAO Li-rong, SONG Shi-jie, <i>et al.</i>	(1131)
Characterization and Health Risks of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in the Soil Around a Typical Secondary Copper Smelter	HU Ji-cheng, WU Jing, XU Chen-yang, <i>et al.</i>	(1141)
Effect of Citric Acid and Phosphorus Coexistence on Cadmium Adsorption by Soil	SONG Zi-teng, ZUO Ji-chao, HU Hong-qing	(1152)
Uptake and Accumulation of Cadmium and Zinc by Two Energy Grasses: A Field Experiment	ZHENG Rui-lun, SHI Dong, LIU Wen-ju, <i>et al.</i>	(1158)
Bioaccumulation and Translocation Characteristics of Heavy Metals in a Soil-Maize System in Reclaimed Land and Surrounding Areas of Typical Vanadium-Titanium Magnetite Tailings	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, SUN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1166)
Cd Accumulation Characteristics in Different Populations of <i>Hylotelephium spectabile</i> Under Salt Stress	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i>	(1177)
Effect of Water Regimes on Pb and Cd Immobilization by Biochar in Contaminated Paddy Soil	TANG Jia-qing, ZHANG Xu, HUANG Guo-yong, <i>et al.</i>	(1185)
Effects of Chitosan-modified Biochar on Formation of Methylmercury in Paddy Soils and Its Accumulation in Rice	YANG Xue-ling, WANG Ming-xing, XU Guo-min, <i>et al.</i>	(1191)
Effects of Chromium Pollution on Soil Bacterial Community Structure and Assembly Processes	YU Hao, AN Yi-jun, JIN De-cai, <i>et al.</i>	(1197)
Analysis of Changes and Factors Influencing Air Pollutants in the Beijing-Tianjin-Hebei Region During the COVID-19 Pandemic	ZHAO Xue, SHEN Nan-chi, LI Ling-jun, <i>et al.</i>	(1205)
Impact of Pollutant Emission Reduction on Air Quality During the COVID-19 Pandemic Control in Early 2020 Based on RAMS-CMAQ	LIU Hou-feng, XU Wei, WEI Min, <i>et al.</i>	(1215)
Light-absorbing Properties and Sources of PM _{2.5} Organic Components at a Suburban Site in Northern Nanjing	SHANG Yue, YU Huan, MAO Yu-hao, <i>et al.</i>	(1228)
Pollution Characteristics and Chromophore Types of Brown Carbon in Xi'an	CHEN Qian, CHEN Qing-cai	(1236)
Source and Health Risk Assessment of PM _{2.5} -Bound Metallic Elements in Road Dust in Zibo City	GUO Qing-yuan, BAI Wen-yu, ZHAO Xue-yun, <i>et al.</i>	(1245)
Health Benefit Assessment of PM _{2.5} Pollution Control in Beijing	DU Pei, WANG Jian-zhou	(1255)
Seasonal Characteristics of Air Pollutant Sources and Transport Pathways in Xining City	LIU Na, YU Ye, MA Xue-qian	(1268)
Concentrations and Patterns of Atmospheric Particulate Nitrogen and Phosphorus During Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	YUAN Gang, QI Jian-hua, DING Xue	(1280)
Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Using Mobile Monitoring Around the Industrial Parks in the Yangtze River Delta Region of China	WANG Hong-li, GAO Ya-qin, JING Sheng-ao, <i>et al.</i>	(1298)
Characteristics and Cause Analysis of Heavy Air Pollution in a Mountainous City During Winter	LIU Zhuo-cheng, NIU Yue-yuan, WU Jing, <i>et al.</i>	(1306)
Gridded Emission Inventories of Major Criteria Air Pollutants and Source Contributions in Lan-Bai Metropolitan Area, Northwest China	WANG Wen-peng, WANG Zhan-xiang, LI Ji-xiang, <i>et al.</i>	(1315)
VOCs Removal and Emission Monitoring of Beijing Bulk Gasoline Terminals in 2012-2019	HUA Lan-ying, CUI Tong, LI Jin-xiang, <i>et al.</i>	(1328)
Emission Inventory of Air pollutants for the Harmless Treatment of Municipal Solid Waste	MA Zhan-yun, JIANG Yu-cong, REN Jia-xue, <i>et al.</i>	(1333)
Response of Bacteriophage Polymers to Hypoxic Conditions in the Surface Sediments of the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas	YIN Mei-ling, DUAN Li-qin, SONG Jin-ming, <i>et al.</i>	(1343)
Human Health Risk Assessment of Phenol in Poyang Lake Basin	XU Qian-yun, AI Shun-hao, GAO Xiang-yun, <i>et al.</i>	(1354)
Spatial-Temporal Variation of Water Environment Quality and Pollution Source Analysis in Hengshui Lake	LIU Wei-wei, GUO Zi-liang, WANG Da-an, <i>et al.</i>	(1361)
Composition and Distribution Characteristics of Microplastics in Danjiangkou Reservoir and Its Tributaries	PAN Xiong, LIN Li, ZHANG Sheng, <i>et al.</i>	(1372)
Temporal and Spatial Evolution of Storm Runoff and Water Quality Assessment in Jinpen Reservoir	HUANG Cheng, HUANG Ting-lin, LI Yang, <i>et al.</i>	(1380)
Influence of Storm Runoff on the Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in a Drinking Water Reservoir During the Flood Season	LI Cheng-yao, HUANG Ting-lin, WEN Cheng-cheng, <i>et al.</i>	(1391)
Distribution Characteristics of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Bearing Pollutants in the Ancient Town Rivers of Suzhou	BAI Dong-rui, ZHANG Tao, CHEN Tan, <i>et al.</i>	(1403)
Chemical Characteristics and Causes of Groups Water in Niangziguan Spring	TANG Chun-lei, ZHAO Chun-hong, SHEN Hao-yong, <i>et al.</i>	(1416)
Adsorption Behavior of Phosphate by CaO ₂ Remolded Sediment	XU Chu-tian, LI Da-peng, WANG Zi-liang, <i>et al.</i>	(1424)
Nitrogen and Phosphorus Removal in Surface Flow Constructed Wetland Planted with <i>Myriophyllum elatinoide</i> s Treating Swine Wastewater in Subtropical Central China	WANG Li-sha, LI Xi, LI Yu-yuan, <i>et al.</i>	(1433)
Accelerated Degradation of Aqueous Recalcitrant Iodinated Contrasting Media Using a UV/SO ₃ ²⁻ Advanced Reduction Process	LIU Zi-qi, QIU Fu-guo, LAI Man-ting, <i>et al.</i>	(1443)
Degradation of Dye Rhodamine B by Solar Thermally Activated Persulfate	MA Meng, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i>	(1451)
One-step Preparation of Lanthanum-Magnesium Ferrite and Its Phosphate Adsorption Capacity in Aqueous Solutions	BAI Run-ying, SONG Bo-wen, ZHANG Yu, <i>et al.</i>	(1461)
Pollutant Removal Efficiency of Different Units Along a Mature Landfill Leachate Treatment Process in a Membrane Biological Reactor-Nanofiltration Combined Facility	SHAO Li-ming, DENG Ying-tao, QIU Jun-jie, <i>et al.</i>	(1469)
Biological Conversion Mechanism of Sulfate Reduction Ammonium Oxidation in ANAMMOX Consortia	BI Zhen, DONG Shi-yu, HUANG Yong	(1477)
Microbial Community Structure of Waste Water Treatment Plants in Different Seasons	HE Yun, LI Kui-xiao, WANG Jia-wei, <i>et al.</i>	(1488)
Organ-Specific Accumulation and Toxicokinetics of Ephedrine in Adult Zebrafish (<i>Danio rerio</i>)	YIN Xing-xing, GUO Chang-sheng, DENG Yang-hui, <i>et al.</i>	(1496)
Characteristics and Evaluation of Soil Rare Earth Element Pollution in the Bayan Obo Mining Region of Inner Mongolia	WANG Zhe, ZHAO Ying-chen, LUO Yi-fei, <i>et al.</i>	(1503)
Factors Affecting the Translocation and Accumulation of Cadmium in a Soil-Crop System in a Typical Karst Area of Guangxi Province, China	MA Hong-hong, PENG Min, GUO Fei, <i>et al.</i>	(1514)
Effects of Superparamagnetic Nanomaterials on Soil Microorganisms and Enzymes in Cadmium-Contaminated Paddy Fields	FANG Dan-dan, ZHANG Li-zhi, WANG Qiang	(1523)
Effects of Water Management and Silicon Application on Iron Plaque Formation and Uptake of Arsenic and Cadmium by Rice	CHEN Jia, ZHAO Xiu-lan	(1535)
Biological Effect of Tetracycline Antibiotics on a Soil-Lettuce System and Its Migration Degradation Characteristics	WANG Wei-zhong, CHI Sun-lin, XU Wei-hong	(1545)
Effect of Plastic Film Mulching on Methane and Nitrous Oxide Emissions from the Ridges and Furrows of a Vegetable Field	XIONG Wei-xia, JIANG Chang-sheng, ZHAO Zhong-jing, <i>et al.</i>	(1559)
Effects of Biochar and Straw on Soil N ₂ O Emission from a Wheat Maize Rotation System	TANG Zhan-ming, LIU Xing-ren, ZHANG Qing-wen, <i>et al.</i>	(1569)
Overview on Habitat Monitoring Methods Under Watershed Ecological Space Management	YIN Kun, LIU Hai-jiang, WANG Guang, <i>et al.</i>	(1581)